

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин,
акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров
(зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор),
акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов,
акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

Том 129

НОЯБРЬ — ДЕКАБРЬ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 129, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

В. Г. Винокуров. Обобщенные пространства Лебега	9
Е. В. Вороновская. Экстремальные тригонометрические полиномы и их приложения	12
Л. М. Глускин. Транзитивные полугруппы преобразований	16
В. К. Дзядык. О наилучшем тригонометрическом приближении в метрике L , некоторых функций	19
Е. П. Долженко. О граничных теоремах единственности и о поведении аналитических функций вблизи границы	23
В. В. Иванов. Приближенное решение краевой задачи Римана для систем n пар функций	27
П. К. Суетин. Некоторые асимптотические свойства многочленов	30
А. А. Терехов. О вполне доупорядочиваемых группах	34
Г. И. Трушин. λ -сопряженность тройки направлений на p -мерных многообразиях в n -мерном проективном пространстве	37
Г. Ц. Тумаркин. Последовательности произведений Бляшке	40
А. А. Филиппова. Теорема Мизеса о предельном поведении функционалов от эмпирических функций распределения	44

МЕХАНИКА

М. М. Холмянский. Основные задачи расчета на сцепление арматуры периодического профиля с бетоном в центральноармированных призматических элементах	48
--	----

ГИДРОМЕХАНИКА

А. Г. Куликовский и Г. А. Любимов. О магнитогидродинамических ударных волнах, ионизирующих газ	52
Г. Д. Розенберг. Экспериментальное исследование неустановившегося течения вязко-пластических жидкостей	56
Л. Н. Сретенский. Дифракция волн в задаче Коши — Пуассона	59

ФИЗИКА

Б. М. Вул. О $p - n$ -переходах при низких температурах	61
В. Ф. Казанцев. Движение газовых пузырьков в жидкости под действием сил Бьеркнеса, возникающих в акустическом поле	64

В. Г. Соловьев. О проверке сохранения четности в сильных взаимодействиях при высоких энергиях	68
С. В. Стародубцев, Ш. А. Абляев и С. Е. Ерматов. Изменение адсорбционных свойств силикагеля под действием гамма-облучения	72
Е. Д. Трифонов. Новый метод вычисления статистических весов вращательных уровней многоатомных молекул	74

ГЕОФИЗИКА

С. Ш. Долгинов и Н. В. Пушков. Результаты измерения магнитного поля Земли на космической ракете	77
В. Г. Истомин. Масс-спектрометрические измерения ионного состава верхней атмосферы на третьем искусственном спутнике Земли	81

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. А. Васильев. О применении релаксационных генераторов для генерирования частотно-модулированных колебаний	85
М. Г. Гоникберг, Д. С. Циклис и А. А. Опекунов. К вопросу об упрочнении сосудов высокого давления	88
С. Н. Журков и А. В. Савицкий. К вопросу о механизме разрушения твердых тел	91

ХИМИЯ

Л. И. Анцус и А. Д. Петров. Каталитическая полимеризация пропилен-пропановых смесей над фосфорной кислотой на кизельгуре	95
А. К. Арен и Г. Я. Ванаг. 2-Этиленимино-2-фенилиндандион-1,3	98
А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский. Стереохимическое изучение активных центров катализатора	102
Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплюс и Ж. Д. Чернова. Изучение реакции окисления $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола в водных и углеводородных средах	105
В. П. Глушкова, Е. Д. Делинская и К. А. Кочешков. Металлирование полимеров	109
С. В. Завгородний и В. Л. Завгородняя. Синтез <i>n</i> -изопропилциклогексилбензола и его автоокисление	113
В. О. Лукашевич и Л. Г. Кролик. Исследование перегруппировки гидразосоединений под действием неонизированных кислот	117
А. Н. Родионов, Г. В. Казенникова, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин и К. А. Кочешков. Инфракрасные спектры и строение ацетиленидов лития	121
А. А. Рябинин и Л. Г. Матюхина. Исследования тритерпенов. Мирикадиол из коры <i>Myrica gale</i> L	125
Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотников и В. М. Клейменова. Дегидрогенизация <i>n</i> -нонана на алюмохромовом катализаторе	128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева, И. В. Дрогалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев и К. Д. Щербакова. Влияние степени модифицирования поверхности кремнезема триметилхлорсиланом на адсорбционные свойства	131
М. Л. Бегларян и Н. Х. Абрикосов. Исследование системы $Bi_2Te_3 - Bi_2S_3$	135
Д. А. Вяхирев и П. Ф. Комиссаров. Вакуумная газовая хроматография	138
О. В. Исаев, Л. Я. Марголис и И. С. Сазонова. О механизме окисления пропилена в акролеин на закисномедном катализаторе	141
Ю. А. Колбановский, И. М. Кустанович, Л. С. Полак и А. С. Щербакова. Спектры электронного парамагнитного резонанса некоторых катализаторов, систем катализатор — углеводород и действие γ -излучения на них	145
Н. А. Кротова, Л. П. Морозова и Б. В. Дерягин. Исследование адгезии полимера к модифицированным поверхностям стекла в связи с явлениями перезарядки их при отрыве	149
А. Г. Мержанов и Ф. И. Дубовицкий. К теории стационарного горения пороха	153
Е. Е. Никитин. К теории термического распада закиси азота при низких давлениях	157
В. Ю. Орлов и Н. М. Жаворонков. Действие ультразвука на абсорбцию углекислого газа водой	161
О. Б. Птицын. Об определении «невозмущенных» размеров макромолекул в хороших растворителях	165
А. С. Соколик и В. П. Карпов. Зависимость скорости турбулентного горения от ламинарной скорости и температуры горения	168
Н. А. Шурмовская и Р. Х. Лурштейн. Влияние степени обезгаживания никеля на работу выхода электрона	172

Д. М. Чижигов, З. Ф. Гуляницкая, В. П. Счастливый и Р. Н. Петрова. Свойства расплавов системы $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ при замещении FeO окисью цинка	174
М. А. Эйгелес и М. Л. Волова. О влиянии температуры среды на время индукции при прилипании минеральных частиц к пузырьку воздуха	177

ГЕОЛОГИЯ

И. Т. Журавлева и Л. Н. Репина. Родовые комплексы трилобитов и археоциат нижнего кембрия Алтае-Саянской области	181
Г. П. Тамразян. О закономерностях распределения зон газо- и нефтенакпления на Апшеронском полуострове и в прилегающих районах и об их связи с геоструктурным развитием вмещающих регионов	184

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

М. А. Сенкевич. Находка примитивного плаунового в силуре Казахстана	187
---	-----

ГИСТОЛОГИЯ

М. С. Виноградова. Соединительная ткань кожи эмбрионов белых крыс при экспериментальной дисфункции щитовидной железы матери.	191
--	-----

ЭКОЛОГИЯ

А. Т. Дюжигов. О естественной гибридизации осетровых рыб на Волге	194
---	-----

БИОФИЗИКА

А. М. Синохин и Л. Г. Назарова. О передаче ритмических изменений скорости движения протоплазмы под влиянием набегающей волны возбуждения	198
И. Е. Эльпинер и А. В. Сокольская. О процессах окисления ионов железа в поле ультразвуковых волн	202

БИОХИМИЯ

М. С. Бардинская и В. И. Сафонов. Изучение биосинтеза лигнина в изолированных тканях моркови	205
Г. А. Галегов и С. Р. Мардашев. Переаминированный β -метиласпарагиновой кислоты в срезах печени	209
Р. И. Салганик, Т. П. Ятель и А. Н. Мосолов. Инактивация вируса гриппа нуклеазами и восстановление инфекционных свойств его с помощью нуклеиновых кислот	212

БОТАНИКА

Ф. Х. Бахтеев. Открытие <i>Hordeum lagunculiforme</i> Bacht. на территории Туркменской ССР	216
--	-----

ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. Е. Капинос. О редком типе пыльцы у гибридных нарциссов	220
---	-----

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. Чайлахян и Р. Г. Бутенко. Влияние аденина и кинетина на дифференцировку цветочных почек у изолированных верхушек периллы	224
--	-----

ФИЗИОЛОГИЯ

В. А. Ильянок. Об изменении частотного спектра электроэнцефалограммы человека при действии мелькающего света	228
--	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

V. G. Vinokurov. Generalized Lebesgue spaces	9
E. V. Voronovskaia. Extremal trigonometric polynomials and their applications	12
L. M. Gluskin. Transitive semigroups of transformations	16
V. K. Dziadyk. On the best trigonometric approximation in the L metric of some functions	19
E. P. Dolzhenko. Boundary value theorems on the uniqueness and behaviour of analytic functions near the boundary	23
	5

	<i>Pages</i>
V. V. Ivanov. Approximate solution of Riemann's boundary value problem for systems of n -functions	27
P. K. Suetin. Some asymptotic properties of polynomials	30
A. A. Terekhov. Completely orderable groups	34
G. T. Trushin. λ -Conjugate state of three directions on p -dimensional manifolds in an n -dimensional projective space	37
G. Tz. Tumarkin. Sequences of Blaschke's products	40
A. A. Filippova. Mises theorem on the limit behaviour of functionals derived from empirical distribution functions	44
 <i>MECHANICS</i>	
M. M. Kholmianskii. Main design problem on cohesion between reinforcement of periodical cross-section and concrete in centrally reinforced prismatic elements	48
 <i>FLUID MECHANICS</i>	
A. G. Kulikovskii and G. A. Lubimov. Magnetohydrodynamic gas-ionizing shock waves	52
G. D. Rosenberg. An experimental investigation of the unsteady flow of viscous plastic fluids	56
L. N. Sretenskii. Diffraction of waves in the Cauchy — Poisson problem . . .	59
 <i>PHYSICS</i>	
B. M. Vul. p — n -transitions at low temperatures	61
V. F. Kazantsev. The motion of air bubbles in liquid upon the action of Bjerknes forces in acoustic fields	64
V. G. Soloviev. On testing the conservation of parity in strong interaction at high energies	68
S. V. Starodubtsev, Sh. A. Abilaev and S. E. Ermatov. Variation of adsorptive properties of silica gel under the action of gamma rays	72
E. D. Trifonov. A new method for the calculation of the statistical weights of rotational equations of polyatomic molecules	74
 <i>GEOPHYSICS</i>	
S. Sh. Dolginov and N. V. Pushkov. Some results obtained by measuring the magnetic field of the Earth with a space rocket	77
V. G. Istomin. Mass-spectrometric measurements of the ionic composition of the atmosphere by the third artificial earth satellite	81
 <i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
A. A. Vasiliev. Use of relaxation oscillators in the generation of frequency modulated oscillations	85
M. G. Gonikberg, D. S. Tsiklis and A. A. Opekunov. On the strengthening of high-pressure containers	88
S. N. Zhurkov and A. V. Savitskii. On the mechanism underlying the failure of solids	91
 <i>CHEMISTRY</i>	
L. I. Antsus and A. D. Petrov. Catalytic polymerization of propylenepropane mixtures over phosphoric acid on kieselguhr	95
A. K. Aren and G. J. Vanag. The 2-ethylenimino-2-phenylindandione-1,3 . . .	98
A. A. Balandin and E. I. Klabunovskii. Stereochemical investigation of catalyst's active centres	102
G. P. Belonovskaia, B. A. Dolgoplosk and Zh. D. Chernova. A study of $TiCl_3$ oxidation by isopropylbenzene hydroperoxide in aqueous and hydrocarbon solutions	105
V. P. Glushkova, E. D. Delinskaia and K. A. Kocheshkov. The metallization of polymers	109
S. V. Zavgorodnii and V. L. Zavgorodniaia. Synthesis and autooxidation of p -isopropylcyclohexylbenzene	113
V. O. Lukashevich and L. G. Krolik. A study of re-grouping of hydrazocompounds under the action of non-ionized acids	117
A. N. Rodionov, G. V. Kazennikova, T. V. Talalaeva, D. N. Shigorin and K. A. Kocheshkov. The infrared spectra and structure of lithium acetylenides	121
A. A. Riabinin and L. G. Matiukhina. Inquiry into triterpenes. Myricardiol from the bark of Myrica gale L	125
E. A. Timofeeva, N. I. Shuikin, Iu. N. Plotnikov and V. M. Kleimenova. Dehydrogenation of n -nonane on aluminium-chromium catalyst	128

I. Iu. Babkin, V. S. Vasilieva, I. V. Drogaleva, A. V. Kiselev, A. J. Korolev and K. D. Shcherbakova. The adsorptive properties of a silicon surface as affected by the degree of its modification by trimethylchlorosilane	131
M. L. Beglarian and N. Kh. Abrikosov. An investigation of the Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 system	135
D. A. Viakhirev and P. F. Komissarov. Vacuum gas chromatography	138
O. V. Isaev, L. J. Margolis and I. S. Sazonova. The mechanism of propylene oxidation to acrolein on a cuprous oxide catalyst	141
Iu. A. Kolbanovskii, I. M. Kustanovich, L. S. Polak and A. S. Shcherbakova. Electron paramagnetic resonance spectra for some catalysts of catalyst—hydrocarbon systems and the action of γ -rays on them	145
N. A. Krotova, L. P. Morozova and B. V. Deriagin. An investigation of the adhesion of a polymere to modified glass surfaces in connection with the reversal of its charge sign in tearing off	149
A. G. Merzhanov and F. I. Dubovitskii. On the theory of the steady burning of powder	153
E. E. Nikitin. On the theory of the thermal decomposition of nitrous oxide at low pressures	157
V. Iu. Orlov and N. M. Zhavoronkov. The effect of the ultrasound on the absorption of gaseous carbon dioxide by water	161
O. B. Ptitsyn. Determination of undisturbed dimensions of macromolecules in good solvents	165
A. S. Sokolik and V. P. Karpov. The dependence of the rate of turbulent burning upon the laminar rate and temperature of burning	168
N. A. Shurmovskaia and R. Kh. Burshtein. The work function of an electron in nickel as related to the extent of degasification	172

CHEMICAL TECHNOLOGY

D. M. Chizhikov, Z. F. Gulanitskaia, V. P. Schastlivyi and R. N. Petrova. The properties of CaO — FeO — SiO_2 melts when FeO is substituted with zinc oxide	174
M. A. Eigeles and M. L. Volova. The influence of the temperature of the medium on the induction time in the case of adhesion of mineral particles to an air bubble	177

GEOLOGY

I. T. Zhuravleva and L. N. Repina. Generic complexes of trilobites and archaeocythidae of the lower cambrian of the Altai-Sayany region	181
G. P. Tamrazian. Regularities in the distribution of gas and oil accumulation zones in the Apsheron peninsula and adjoining districts considered in connection with the geostructural development of the regions containing them	184

PALEONTOLOGY

M. A. Senkevich. A finding of a primitive lycopod in the silurian of Kazakhstan	187
---	-----

HISTOLOGY

M. S. Vinogradov. The connective tissue of the skin in white rat embryos when the thyroid of the mother is in a state of experimental disfunctioning	191
--	-----

ZOOLOGY

A. T. Diuzhikov. Natural hybridization of Acipenseridae fish in the Volga river	194
---	-----

BIOPHYSICS

A. M. Siniukhin and L. G. Nazarova. On the transmission of rythmic changes in the velocity of the protoplasm movements under the influence of an incoming excitation wave	198
I. E. El'piner and A. V. Sokol'skaia. Processes involved in the oxidation of iron ions in a field of ultrasonic waves	202

BIOCHEMISTRY

M. S. Bardinskaia and V. I. Safonov. Investigation of lignin biosynthesis in isolated carrot tissues	205
G. A. Galegov and S. R. Mardashev. Reamination of β -aspartic acid in liver media	209

R. I. Salganik, T. P. Iatel' and A. N. Mosolov. The inactivation of the influenza virus with nucleases, and restoration of its infectional properties with the aid of nucleic acids	242
---	-----

BOTANY

F. Kh. Bakhteev. The discovery of <i>Hordeum lagunculiforme</i> Bacht. in the Turkmenian SSR	246
--	-----

PLANT EMBRYOLOGY

G. E. Kapinos. On a rare type of pollen in hybrid narcissus	220
---	-----

PLANT PHYSIOLOGY

M. Kh. Chailakhian and R. G. Butenko. The influence of adenine and kinetine on the differentiation of flower buds in isolated tops of <i>Perilla</i> plants	224
---	-----

PHYSIOLOGY

V. A. Il'ianok. Variation of the frequency spectrum of man's electroencephalogram under the action of flickering light	228
--	-----

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В моей статье (А. И. Селезнев, «О функциях, моногенных на нигде не плотных замкнутых множествах и множествах типа F_σ »), помещенной в ДАН, т. 108, № 4, 1956 г., в формулировке теоремы 3 мною не были указаны множества, по которым берутся производные.

Теорему следует формулировать так:

Если последовательность моногенных на множестве F типа C функций $f_n(z)$ ($n = 1, 2, \dots$) сходится равномерно к функции $f(z)$, то на множестве E_m эта функция имеет производные по множеству E_m до m -го порядка включительно, причем

$$f^{(m)}(z) = f_{E_m}^{(m)}(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{m!}{2\pi i} \int_{\gamma_k} \frac{f(\xi) d\xi}{(\xi - z)^{m+1}}. \quad (8')$$

В частности, при выполнении условия (7) для любого m функция $f(z)$ являющаяся на множестве F типа C пределом равномерно сходящейся последовательности рациональных функций, почти всюду бесконечно дифференцируема на множестве F по множеству E' , $E' \subset F$, $\mu(F - E') = 0$.

А. И. Селезнев

В. Г. ВИНУКОВ

ОБОБЩЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВА ЛЕБЕГА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 18 V 1959)

В. А. Рохлин в работе⁽¹⁾ построил теорию пространств Лебега, изоморфных $\text{mod } 0$ отрезку $[0, 1]$ с обычной мерой Лебега на нем.

Под обобщенным пространством Лебега мы будем понимать пространство E с полной мерой m , удовлетворяющей следующим условиям: 1) $mE = 1$; 2) для любых двух точек x и y из E найдется такое измеримое множество A , что $x \in A$, $y \notin A$; 3) фактор-пространство E по любому измеримому разбиению пространства E есть пространство Лебега в смысле В. А. Рохлина. (Определение понятий измеримого разбиения и фактор-пространства см. в⁽¹⁾.) Используя другое определение обобщенного пространства Лебега, мы рассмотрим некоторые его свойства и покажем, что это определение дает в известном смысле описание важнейшего класса мер, заданных в топологических пространствах.

В § 2 рассматриваются некоторые свойства вероятностных процессов, определенных в обобщенном пространстве Лебега.

§ 1. Приведем другое определение обобщенного пространства Лебега. Пусть \mathfrak{B} — булевская алгебра с конечно-аддитивной мерой m . Представлением $\{E, R, V\}$ алгебры \mathfrak{B} мы будем называть пространство E с алгеброй R множеств из E , изоморфной \mathfrak{B} (V -изоморфизм) и такой, что для любых двух точек x и y из E найдется такое $A \in R$, что $x \in A$, $y \notin A$. Примером представления может служить представление Стона, для которого E есть множество всех гомоморфизмов алгебры \mathfrak{B} в булевскую алгебру \mathfrak{B}_0 , состоящую из двух элементов 0 и 1, и каждому $a \in \mathfrak{B}$ соответствует множество A тех гомоморфизмов, которые переводят элемент a в 1 (см., например, ⁽²⁾). Всякое другое представление $\{E', R', V'\}$ может рассматриваться как часть стоновского представления $\{E, R, V\}$, именно, $E' \subset E$ и для любого $a \in \mathfrak{B}$ $V'_a = V_a \cap E'$.

Мы скажем, что пространство E с мерой m порождено представлением $\{E, R, V\}$, если мера m получена продолжением на наименьшую σ -алгебру, содержащую R , и последующим пополнением конечно-аддитивной меры m , заданной на R .

Пусть $\{E_1, R_1, V_1\}$ и $\{E_2, R_2, V_2\}$ — два представления алгебры \mathfrak{B} и $\{E, R, V\}$ — ее стоновское представление. Для любой подалгебры $\mathfrak{B}' \subset \mathfrak{B}$ обозначим через $S(\mathfrak{B}')$ множество тех гомоморфизмов $x \in (E_1 \setminus E_2) \cup (E_2 \setminus E_1)$, для которых не найдется ни одного гомоморфизма $y \in E_1 \cap E_2$, совпадающего с x на \mathfrak{B}' .

Мы будем говорить, что представления $\{E_1, R_1, V_1\}$ и $\{E_2, R_2, V_2\}$ одного типа, если для любой счетной подалгебры $\mathfrak{B}' \subset \mathfrak{B}$ $S(\mathfrak{B}')$ имеет меру нуль в пространстве E , порожденном стоновским представлением $\{E, R, V\}$. Соответственно два пространства с мерой имеют один тип, если они порождены однотипными представлениями некоторой булевской алгебры с мерой.

Пространства, порожденные однотипными представлениями счетной булевской алгебры, изоморфны $\text{mod } 0$.

Пространство с мерой есть обобщенное пространство Лебега, если оно порождено представлением одного типа со стоновским представлением булевской алгебры с мерой.

Пространство, порожденное представлением типа Стона счетной булевской алгебры с мерой, есть пространство Лебега в смысле В. А. Рохлина. Заметим, что обобщенное пространство Лебега, однотипное с обычным пространством Лебега, может и не быть обычным пространством Лебега. Примером может служить обобщенное пространство Лебега, порожденное стоновским представлением алгебры всех измеримых множеств отрезка $[0,1]$, имеющее тип этого отрезка.

Обозначим через ξ разбиение пространства E на непересекающиеся множества и через E/ξ — фактор-пространство пространства E по разбиению ξ с мерой m_ξ , индуцированной в E/ξ мерой m . В обобщенном пространстве Лебега фактор-пространство по любому его разбиению также есть обобщенное пространство Лебега. Пусть S — подалгебра измеримых множеств пространства E . Обозначим через $\xi(S)$ разбиение пространства E , построенное следующим образом: элемент разбиения $\xi(S)$ состоит из всех тех точек, которые одновременно принадлежат или не принадлежат всякому множеству $A \in S$.

Мы будем называть алгебру S фундаментальной, если для всякого измеримого множества A , являющегося суммой элементов разбиения $\xi(S)$, существуют счетная подалгебра $S' \subset S$ и множество A' , являющееся суммой элементов разбиения $\xi(S')$, такое, что $A' \supset A$ и $m A' = m A$.

В обобщенном пространстве Лебега E фактор-пространство $E/\xi(S)$ с мерой $m_{\xi(S)}$ порождается представлением $\{E/\xi(S), S\}$ тогда и только тогда, когда алгебра S фундаментальна.

Так как, в силу определения, счетная алгебра фундаментальна, то из сказанного выше следует, что мера в обобщенном пространстве Лебега является совершенной мерой ⁽³⁾.

Для любого измеримого множества A положительной меры из E , рассматриваемого как пространство с мерой, индуцированной мерой m , заданной в E , обозначим через $\tau(A, m)$ наименьшее из кардинальных чисел τ , для которых пространство A порождается представлением $\{A, R\}$ алгебры R измеримых множеств из A , мощность которой равна τ .

Мы будем называть пространство E с мерой m однородным, если оно обладает следующими свойствами:

1. Для любого измеримого множества $A \subset E$ положительной меры пусть R — алгебра измеримых множеств пространства A такая, что для любого измеримого множества $B \subset A$ найдется множество C , принадлежащее наименьшей σ -алгебре, содержащей R , для которого $m((B \setminus C) \cup (C \setminus B)) = 0$. Тогда мощность алгебры R не меньше $\tau(A, m)$.

2. Для любого измеримого множества $A \subset E$ положительной меры $\tau(A, m) = \tau(E, m)$.

Не имеющие атомов однородное обобщенное пространство Лебега имеет тип тихоновского произведения $R^{\tau(E, m)}$ отрезков $[0,1]$ с мерой m , равной произведению обычных мер Лебега на этих отрезках. Это предложение является уточнением теоремы Д. Магарам ⁽⁴⁾.

Пусть E — топологическое пространство, в котором задана мера m , обладающая следующими свойствами:

1. Для любого измеримого множества A

$$mA = \sup_{F \subset A} mF,$$

где F — всевозможные измеримые замкнутые компактные множества, содержащиеся в A .

2. Для любых двух точек x и y найдется измеримое множество A , для которого $x \in A$, $y \notin A$.

Тогда пространство E с мерой m есть обобщенное пространство Лебега. Оно порождается представлением $\{E, R\}$ типа Стона, где R состоит из всех измеримых множеств пространства.

Обратно, для всякого обобщенного пространства Лебега существует однотипное с ним топологическое пространство с мерой, обладающей указанными выше свойствами. Таким образом, обобщенное пространство Лебега может быть определено как пространство с мерой, однотипное с топологическим пространством с мерой, обладающей свойствами 1 и 2.

§ 2. Пусть в пространстве E задан вероятностный процесс $\xi_t, t \in T$. Мы будем называть этот процесс фундаментальным, если наименьшая σ -алгебра F , относительно которой измеримы все случайные величины ξ_t , фундаментальна. Пусть σ -алгебра F' образована пополнением σ -алгебры F . В обобщенном пространстве Лебега условие фундаментальности процесса эквивалентно следующему условию: всякое измеримое множество A , которое вместе с любым $x \in A$ содержит и все x' , для которых $\xi_t(x) = \xi_t(x'), t \in T$, принадлежит F' .

Обозначим через \tilde{E} пространство всех функций $\varphi(t), t \in T$, на котором мера задана с помощью конечномерных распределений процесса ξ_t . Назовем процесс $\xi_t \bmod 0$ непосредственно заданным, если множество тех функций $\varphi \in \tilde{E}$, для которых не существует $x \in E$ таких, что $\varphi(t) = \xi_t(x), t \in T$, имеет меру нуль в \tilde{E} . (Относительно понятия непосредственно заданного вероятностного процесса см. (5).)

Легко видеть, что для того чтобы процесс $\xi_t, t \in T$, был $\bmod 0$ непосредственно заданным, необходимо, чтобы существовало такое счетное подмножество $S \subset T$, что для любой функции $\varphi(t)$, заданной на $T \setminus S$, найдется $x \in E$, для которого $\varphi(t) = \xi_t(x), t \in T \setminus S$. Для фундаментального процесса, заданного в обобщенном пространстве Лебега, это условие можно дополнить до необходимого и достаточного.

Именно, пусть E_S — пространство всех функций φ , определенных на S , с мерой, заданной с помощью конечномерных распределений процесса $\xi_t, t \in S$, и $E(S)$ — декартово произведение пространств E и E_S . Мера в $E(S)$ задается следующим образом: если A и B — измеримые множества из E и E_S , то $m(A \times B) = m(A \cap B')$, где B' есть множество тех $x \in E$, для которых функции $\varphi(t) = \xi_t(x), t \in S$, содержатся в B . После этого мера продолжается на наименьшую σ -алгебру, содержащую множества вида $A \times B$, и пополняется.

Отождествим точки $x \in E$ с точками $(x, \varphi) \in E(S)$, для которых $\varphi(t) = \xi_t(x), t \in S$. Тогда $E \subset E(S)$, и для счетного S E измеримо в $E(S)$ и $m(E(S) \setminus E) = 0$. Если E есть обобщенное пространство Лебега, то и $E(S)$ есть обобщенное пространство Лебега. Дополнительное к приведенному выше условие, дающее вместе с ним необходимые и достаточные условия $\bmod 0$ непосредственной заданности определенного в обобщенном пространстве Лебега фундаментального процесса $\xi_t, t \in T$, состоит в том, что любой процесс $\tilde{\xi}_t, t \in T$, заданный в $E(S)$, для которого при $x \in E$ $\tilde{\xi}_t(x) = \xi_t(x)$, должен быть фундаментальным.

Институт математики и механики
им. В. И. Романовского
Академии наук УзССР

Поступило
18 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Рохлин, Матем. сборн., 25, в. 1, 107 (1949). ² П. Халмош, Теория меры, М., 1953. ³ Б. В. Гнеденко, А. Н. Колмогоров, Предельные распределения для сумм независимых случайных величин, М., 1949. ⁴ D. Maharam, Proc. Nat. Ac. Sci., 28, 108 (1942). ⁵ Дж. М. Дуб, Вероятностные процессы, М., 1956.

Е. В. ВОРОНОВСКАЯ

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОЛИНОМЫ И ИХ ПРИЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 23 V 1959)

Экстремальным полиномом назовем

$$\tau_n(\theta) = \sum_{k=0}^n (a_k \cos k\theta + b_k \sin k\theta),$$

если $\max |\tau_n(\theta)| = 1$ и если число его узлов (точек отклонения) на $-\pi < \theta \leq \pi$ достаточно велико; в частных случаях: при $b_k = 0$ обозначим его через $C_n(\theta)$, а при $a_k = 0$ через $S_n(\theta)$.

Целью данной заметки является приложение теории экстремальных алгебраических полиномов ⁽¹⁻³⁾ к построению полиномов $C_n(\theta)$ и $S_n(\theta)$ и использование их для решения некоторых чебышевских задач.

§ 1. Полиномы $C_n(\theta)$.

Теорема 1. Если $\{Q_n(x)\}$ — множество всех приведенных полиномов II класса (т. е. $\max_{[0,1]} |Q_n| = 1$ и число узлов $s > n/2 + 1$), то между каждым полиномом из $\{Q_n(x)\}$ и каждым полиномом $C_n(\theta)$ с числом узлов $s^* > n$ на $(-\pi, +\pi]$ можно установить взаимно-однозначное соответствие:

$$Q_n\left(\frac{1 + \cos \theta}{2}\right) = C_n(\theta) \text{ на } [0, \pi]; \quad C_n(-\theta) = C_n(\theta);$$

$$C_n(\arccos(2x - 1)) = Q_n(x) \text{ на } [0, 1] \text{ при } 0 \leq \theta \leq \pi.$$

Если число интервалов между узлами $Q_n(x)$, на границах которых $Q_n(x)$ меняет знак, назовем числом альтернансов и обозначим через q , то соответственное q^* для $C_n(\theta)$ на $(-\pi, +\pi]$ подчинено условию $q^* \geq 2q - 1$. Для данного преобразования имеем общие формулы:

$$P_n(x) = \sum_0^n p_k x^k = \sum_0^n \bar{p}_k T_k(x); \quad T_k(x) = \cos k \arccos(2x - 1);$$

$$P_n\left(\frac{1 + \cos \theta}{2}\right) = \sum_0^n A_k \cos k\theta = \sum_0^n \bar{p}_k T_k\left(\frac{1 + \cos \theta}{2}\right) = \sum p_k \cos k\theta.$$

Итак, $A_k = \bar{p}_k$.

Если положить $T_i(x) = \sum_{k=0}^i t_k^{(i)} x^k$, то

$$p_k = \sum_{i=k}^n \bar{p}_i t_k^{(i)}. \quad (1)$$

Пример 1. Если $Q_n(x) = \pm T_n(x)$, то $\pm C_n(\theta) = \pm \cos n\theta$, $s^* = 2n$; $q^* = 2n - 1$.

Пример 2. Если $Q_n(x) = \pm Z_n(x, \vartheta)$ — приведенный полином Золотарева ⁽²⁾, то $C_n(\theta, \vartheta) = \sum_{k=0}^n A_k(\vartheta) \cos k\theta$ — семейство однопараметровых полиномов. Здесь $s^* = 2n + 2$; $q^* = 2n - 3$.

Замечание. Дифференциальные свойства полиномов $\{Q_n(x)\}$ ⁽³⁾ очевидно сохраняются и для $\{C_n(\theta)\}$.

Назовем чебышевской экстремальной задачей для $\{P_n(x)\}$ следующую задачу: среди $\{P_n\}$, коэффициенты которых удовлетворяют одной или нескольким линейным зависимостям (совместным), обозначим их условия (A), найти тот, который наименее отклоняется от нуля на $[0, 1]$, и величину L отклонения.

Теорема 2. Каждой экстремальной задаче с условиями (A) соответствует задача для $\{C_n(\theta)\}$ на $[0, \pi]$ с линейными условиями (A') такая, что если $Y_n(x)$ с отклонением L есть решение первой задачи, то $Y_n\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)$ с тем же L есть решение второй задачи.

Справедливо и обратное утверждение.

Условия (A) переводятся по формулам (1) в зависимости (A') соответствующей тригонометрической задачи.

Пример 3. Задачи полином $\sum_{k=m+1}^n A_k \cos k\theta$; найти косинус-полином степени m , наименее отклоняющийся от данного на $[0, \pi]$. Как известно, решение единственно и должно иметь не менее чем $m+2$ узлов со сплошными альтернансами.

На основании формул (1) задание $(A_k)_{m+1}^n$ эквивалентно заданию коэффициентов $(p_k)_{m+1}^n$ в соответствующей алгебраической задаче. Эта последняя решена автором ⁽⁴⁾ при условии $m > n/2 - 1$. Четное продолжение решения тригонометрической задачи дает на $(-\pi, +\pi]$ полином с $s^* \geq 2m+2$ и $q^* \geq 2m+1$, следовательно, найденный полином решает и такую задачу: среди полиномов $\{\tau_n(\theta)\}$ с заданными $(a_k)_{m+1}^n = (A_k)_{m+1}^n$ и $b_k = 0$ ($k=m+1, \dots, n$) найти тот, который на $(-\pi, +\pi]$ наименее отклоняется от нуля.

Пример 4. Среди косинус-полиномов, коэффициенты которых удовлетворяют одной линейной неоднородной зависимости

$$\sum_0^n a_k \mu_k = M, \quad (A')$$

найти тот, который наименее отклоняется от нуля на $[0, \pi]$. После пересчета условий имеем для алгебраических полиномов тождественную задачу с одним условием вида

$$\sum_0^n p_k \nu_k = M. \quad (A)$$

Если отрезок-функционал $(\nu_k)_0^n$ II класса, то его единственный экстремальный полином $Q_n(x)$ есть решение задачи В. А. Маркова ⁽¹⁾, и $L = M \cdot N$, где N — норма функционала. Тогда $LQ_n\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)$ есть решение данной тригонометрической задачи, которое остается таковым и на интервале $(-\pi, +\pi)$.

§ 2. Полиномы $S_n(\theta)$.

Теорема 3. Каждая функция $\varphi(x) = P_{n-1}(x) \sqrt{x(1-x)}$ на $[0, 1]$ является производящей единственного синус-полинома: $\varphi\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right) =$

$= \sum_{k=1}^n B_n \sin k\theta$; обратно, каждому $\sum_1^n B_k \sin k\theta$ соответствует единственная $\varphi(x)$.

Действительно, $\varphi(x) = \sum_0^{n-1} \bar{p}_k T_k(x) 2\sqrt{x(1-x)}$; $\varphi\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\bar{p}_k}{2} [\sin(k+1)\theta - \sin(k-1)\theta]$. Обратно, $\sum_1^n B_k \sin k\theta = \sum \bar{B}_k \cos k\theta \sin \theta$, и при $\theta = \arccos(2x-1)$ имеем $\varphi(x) = \sum_0^{n-1} \bar{B}_k T_k(x) 2\sqrt{x(1-x)}$.

Зависимости между $(\bar{p}_k)_0^{n-1}$ и $(B_k)_1^n$ таковы:

$$\bar{p}_{n-1} = 2B; \quad \bar{p}_{n-2} = 2B_{n-1}; \quad \bar{p}_{n-3} = 2(B_{n-1} + B_{n-2}), \dots, \bar{p}_0 = 2B_1 - \bar{p}_2. \quad (2)$$

Пусть $\sum_1^n B_k \sin k\theta = S_n(\theta)$ приведенный. Если положить $S_n(-\theta) = -S_n(\theta)$, то s и q для $\varphi(x)$ на $[0,1]$ и s^* и q^* для $S_n(\theta)$ на $(-\pi, +\pi]$ связаны зависимостями $s^* = 2s$; $q^* = 2q + 1$, и узлы всегда внутренние.

Теорема 4. А. Если $\varphi(x) = P_{n-1}(x) 2\sqrt{x(1-x)}$ приведенная на $[0,1]$ и $(\sigma_i)_1^s$ — ее узлы, а $(\rho_i)_1^p$ — ее корни на $[0,1]$ (включая 0 и 1), то $Q_{2n}(x) = -1 + 2\varphi^2(x)$ есть экстремальный полином II класса в том и только в том случае, если $s+p > n+1$; назовем его производящим для $\varphi(x)$.

Б. Пусть экстремальный полином II класса $Q_{2n}(x)$ имеет на $[0,1]$ распределение $(\bar{\lambda}_i)_1^{\bar{s}}$, т. е. $Q_{2n}(\bar{\lambda}) = +1$; $Q_{2n}(\bar{\lambda}) = -1$. Если справедливо $Q_{2n}(0) = Q_{2n}(1) = -1$ и если в тождественном представлении $Q_{2n}(x) = -1 + \prod_1^{\bar{s}_2} (x - \bar{\lambda}_i)^2 8x(1-x)\Phi(x)$ ($\Phi > 0$ на $[0,1]$) имеет место $\Phi(x) = \Omega^2(x)$ — точный квадрат полинома, то $Q_{2n}(x)$ есть производящий для $\varphi(x) = \pm \prod_1^{\bar{s}_2} (x - \bar{\lambda}_i) \Omega(x) 2\sqrt{x(1-x)}$ (\bar{s}_2 — число узлов $\bar{\lambda}$).

Справедливость теоремы 4 очевидна.

Следствие. Производящий полином $Q_{2n}(x)$ необходимо должен быть примитивным, т. е. $Q_{2n}(1+\varepsilon) < -1$; $Q_{2n}(0-\varepsilon) < -1$, так как $\prod (x - \bar{\lambda}_i)^2 x(1-x)$ должно содержать $x(1-x)$ в нечетной степени.

Пример 5. — $T_{2n}(x) = -1 + 2^{2n-4} \prod (x - \tau_{i,2n})^2 8x(1-x)$. Здесь $T_{2n}(\tau_{i,2n}) = +1$, $\Omega^2(x) = 2^{2n-4}$ и — $T_{2n}(x)$ есть производящий для $\varphi(x) = \pm 2^{2n-2} \prod (x - \tau_{i,2n}) 2\sqrt{x(1-x)}$, $s = n$. Согласно теореме 3 $\varphi^2\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right) = \sin^2 n\theta$, $s^* = 2n$, $q^* = 2n - 1$.

Пример 6. Полиномы Золотарева $\pm Z_{2n}(x, \vartheta)$ не создают функций $\varphi(x)$, так как в точках 0 и 1 они разных знаков.

Отметим, что число экстремальных точек $\varphi(x)$ на $[0,1]$ не превышает n , так как $\varphi'(x) = \frac{R_n(x)}{\sqrt{x(1-x)}}$ (R_n — полином).

Теорема 5. Те и только те полиномы $Q_{2n}(x)$ создают функции $\varphi(x)$, у которых число минус-узлов $(\bar{\lambda}_i)_1^{\bar{s}_2}$ есть $\bar{s}_2 = n+1$, т. е. в выражении для $\varphi(x)$ полином $P_{n-1}(x)$ имеет все свои корни на $[0,1]$.

Первая часть утверждения очевидна, ибо тогда $Q_{2n}(x) = -1 + \vartheta \prod (x - \bar{\lambda}_i)^2 2x(1-x)$ и все условия выполнены.

Вторая часть теоремы доказывается на основе следующих соображений:

1) Экстремальные полиномы $Q_{2n}(x)$ получаются непрерывной деформацией — $T_{2n}(x)$. Каждая потеря плюс-узла оставляет число экстремумов

соответствующей $\varphi(x)$ неизменным; каждая потеря внутреннего минус-узла увеличивает число экстремумов $\varphi(x)$, что невозможно, так как их уже имеется n .

2) Если хоть один корень $Q'_{2n}(x)$ окажется вне $[0, 1]$, непригодность $Q_{2n}(x)$ как производящего для $\varphi(x)$ следует из того, что тогда $1 + Q_{2n}(x)$ меняет знак вне основного интервала, что недопустимо, ибо $\frac{1 + Q_{2n}(x)}{2x(1-x)}$ — точный квадрат и, следовательно, вне $[0, 1]$ $1 + Q_{2n}(x) \leq 0$.

Так, полиномы типа Золотарева или Ахиезера ⁽⁵⁾ (полиномы с внешней деформацией) не создают $\varphi(x)$, а следовательно, и $S_n(\theta)$.

Отметим формулы, выражающие зависимость между коэффициентами

$$Q_{2n}(x) = \sum_0^{2n} q_k x^k \text{ и } P_{n-1}(x) = \sum_0^{n-1} p_k x^k \text{ в функции } \varphi(x):$$

$$q_{2n} = 8p_{n-1}^2, \quad q_{2n-1} = 8(2p_{n-1}p_{n-2} - p_{n-1}^2), \quad (3)$$

$$q_{2n-2} = 8(2p_{n-1}p_{n-3} + p_{n-2}^2 - 2p_{n-1}p_{n-2}), \dots$$

Итак, при заданных (q_k) после выбора знака у $p_{n-1} = \pm \sqrt{q_{2n}/8}$ все $(p_k)_{k=0}^{n-1}$ определяются однозначно из первых n уравнений (3).

Задача. Задан полином $\sum_{k=1}^n B_k \sin k\theta$ ($m < n$); среди полиномов вида $\sum_0^m (a_k \cos k\theta + b_k \sin k\theta)$ найти тот, который наименее отклоняется от данного, и максимум отклонения L .

Искомый $\tau_n(\theta)$ существует, единственен и имеет на $(-\pi, +\pi]$ не менее чем $2m+2$ узлов с $2m+1$ альтернансами.

Рассмотрим полиномы $\{Q_{2n}(x)\}$, полученные из $-T_{2n}(x)$ деформацией с сохранением числа $\underline{s}_2 = n+1$ всех минус-узлов; число плюс-узлов $\underline{s}_1 = m+1$, а сами эти узлы выбраны так, что число альтернансов в распределении, создаваемых этими $\{Q_{2n}(x)\}$, функции $\{\varphi(x)\}$ равно m . Тогда общее число узлов $Q_{2n}(x)$ есть $\underline{s} = n+m+2$, а число независимых переменных параметров $l = n-m+1$. Итак, $Q_{2n}(x, \vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_l)$ при любом m — полиномы II класса и $(\vartheta_i)_1^l$ суть их старшие коэффициенты. Соответствующие функции $\varphi(\omega, \vartheta_1, \dots, \vartheta_l)$ имеют на $[0, \pi]$ всего $s = m+1$ узлов (внутренних) с m альтернансами. Наконец, семейство $\varphi\left(\frac{1+\cos\theta}{2}, \vartheta_1, \dots, \vartheta_l\right) = S_n(\theta_1, \vartheta, \dots, \vartheta_l)$ обладает на $(-\pi, +\pi]$ числом

узлов $s^* = 2m+2$ и $q^* = 2m+1$. Остается показать, что можно подобрать $(\vartheta_i)_1^l$ и множитель $L = 1/M$ так, чтобы полином $LS_n(\theta)$ удовлетворял условиям задачи. Считая M известным, можно по коэффициентам $(MB_k)_{k=1}^{n-m-1}$ с помощью формул (2) определить с точностью до множителя все $(p_k)_{k=1}^{n-1}$, а также $(p_k)_{k=1}^{n-1}$ по формулам (1), всего $(n-m)$ данных. Наконец, в полиноме $Q_{2n}(x) = \vartheta_l x^{2n} + \vartheta_{l-1} x^{2n-1} + \dots + \vartheta_1 x^{2n-l+1} + Y_{2n-l}(\vartheta_l, \dots, \vartheta_1) x^{2n-l} + \dots$ значения $(\vartheta_i)_1^l$ определяются с точностью до множителя M^2 . Положим $\vartheta_i = M^2 A_i$ ($l = n-m-1$); для определения M имеем $Y_{2n-l}(M^2 A_l, \dots, M^2 A_1) = M^2 A_{n+m-1}$, где вид функции Y_{2n-l} известен из структуры алгебраических полиномов II класса.

Ленинградский институт
авиационного приборостроения

Поступило
23 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. В. Вороновская, Экстремальные полиномы конечных функционалов, Автореферат диссертации, ЛГУ, 1955. ² Е. В. Вороновская, ДАН, 99, № 1, № 2 (1954). ³ Е. В. Вороновская, Тр. 3 Всесоюз. матем. съезда, 3, 1956, стр. 177. ⁴ Е. В. Вороновская, ДАН, 114, № 5 (1957). ⁵ Е. В. Вороновская, ДАН, 110, № 5 (1956).

Л. М. ГЛУСКИН

ТРАНЗИТИВНЫЕ ПОЛУГРУППЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 27 VI 1959)

В настоящей заметке рассматриваются полугруппы преобразований множеств с произвольными структурами ⁽¹⁾. Теоремы 1—4 обобщают результаты статьи ⁽²⁾. Частными случаями этих теорем является, например, абстрактная характеристика подгруппы всех изотонных преобразований частично упорядоченного множества и полугрупп всех непрерывных преобразований топологических пространств. Теорема 5 характеризует структуру частично упорядоченного множества при помощи полугруппы всех его изотонных преобразований.

1. Пусть Ω — множество с произвольной структурой Σ . Для упрощения изложения будем считать, что Ω является моделью, т. е. что все отношения ρ , входящие в структуру Σ , являются подмножествами n_ρ -кратных декартовых произведений $\Omega \times \Omega \times \dots \times \Omega$ (n_ρ могут быть в одной и той же структуре различными). Назовем Ω Σ -пространством. Будем считать, что отношения ρ структуры Σ разделены на классы Σ_k ($k = 1, 2$); классы Σ_k могут пересекаться или быть пустыми.

Пусть f — отображение Σ -пространства Ω в множество Ω' . Каждому отношению $\rho \in \Sigma$ поставим в соответствие отношение $f\rho$ в множестве Ω' :

$$\forall \eta_i \in \Omega' (\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i) \in f\rho \leftrightarrow \exists \xi_i \in \Omega f\xi_i = \eta_i, \quad (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in \rho^*,$$

Обозначим через $f\Sigma_k$ множество всех таких отношений $f\rho$, где $\rho \in \Sigma_k$; $f\Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$. Говорят, что структуры $f\Sigma_k$ и $f\Sigma$ получены переносом структур Σ_k и Σ посредством отображения f . Если f — взаимно-однозначное отображение Σ -пространства Ω на Σ' -пространство Ω' и структура Σ' может быть получена переносом структуры Σ посредством отображения f , то структуры Σ и Σ' называются изоморфными, а отображение f называется изоморфизмом структур Σ на Σ' .

Отображение f Σ -пространства Ω в Σ' -пространство Ω' назовем Σ -отображением, если

$$\forall \rho \in \Sigma_1 \exists \rho' \in \Sigma_1 f\rho \subseteq \rho', \quad \forall \rho' \in \Sigma_2 f\rho \subseteq \rho'.$$

Полугруппу S , являющуюся Σ -пространством, назовем Σ -полугруппой, если для любого $s \in S$ преобразование (отображение S в себя) $\varphi_s x = sx$ ($x \in S$) является Σ -отображением и каждое отношение $\rho \in \Sigma$ является стабильным справа, т. е. из $(x_1, x_2, \dots, x_n) \in \rho$ следует $(x_1s, x_2s, \dots, x_ns) \in \rho$.

Гомоморфизм φ Σ -полугруппы S в Σ' -полугруппу S' называется Σ -гомоморфизмом, если φ является Σ -отображением. Изоморфизм φ

* В статье употребляются следующие обозначения. Через \rightarrow обозначена импликация: $\alpha \rightarrow \beta$ означает «из α следует β »; $\alpha \leftrightarrow \beta$ — « α эквивалентно β »; \exists — квантор существования: $\exists a \Pi(a)$ — «существует a , удовлетворяющий функции-высказыванию $\Pi(a)$ »; $\forall \Pi(a)$ — ограниченный квантор всеобщности: «для всякого a , удовлетворяющего функции-высказыванию $\Pi(a)$ ».

полугруппы S на Σ -полугруппу S' называется Σ -изоморфизмом, если φ является изоморфизмом структуры Σ на Σ' .

2. Идеал A Σ -полугруппы S назовем Σ -идеалом, если он удовлетворяет условиям:

а) всякий нетривиальный ⁽²⁾ гомоморфизм полугруппы S индуцирует нетривиальный гомоморфизм полугруппы A ;

б) для всякой собственной Σ -надполугруппы T полугруппы S , содержащей в качестве идеала, существует нетривиальный гомоморфизм, индуцирующий изоморфизм на A .

Идеал A Σ -полугруппы S назовем Σd -идеалом, если он удовлетворяет условию а) и условиям:

в) $\forall x_i \in S, \rho \in \Sigma \{ (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \rho \leftrightarrow \forall a \in A (x_1 a, x_2 a, \dots, x_n a) \in \rho \}$.

г) Для всякой Σ -полугруппы T , содержащей A в качестве идеала, существует Σ -гомоморфизм в S , индуцирующий тождественный изоморфизм $S \cap T$.

Введенные понятия позволяют охарактеризовать Σ -полугруппу S при помощи ее Σd -идеала с точностью до Σ -изоморфизма благодаря следующей лемме:

Теорема 1. Пусть A — Σd -идеал Σ -полугруппы S ; T — Σ' -полугруппа. Тогда тогда чтобы T была Σ -изоморфна S , необходимо и достаточно, чтобы T содержала Σ -идеал B , Σ -изоморфный A .

Если структура Σ пуста, то теорема 1 сводится к теореме 1.5 статьи ⁽²⁾.

3. Оказывается, что в определении Σ -идеала и Σd -идеала можно все надполугруппы заменить более узким классом Σ -надполугрупп, удовлетворяющих условию в). Это позволяет более естественно определить понятия Σ -идеала и Σd -идеала для конкретных классов Σ -полугрупп.

Приведем пример. Пусть S — предупорядоченная полугруппа, т. е. полугруппа с одним двусторонне стабильным отношением предпорядка, в частности, порядка ⁽¹⁾; чаще употребляют термины квазиупорядоченность и частичная упорядоченность); A — ее идеал, удовлетворяющий условиям а), в). A является Σd -идеалом S , если для любой предупорядоченной полугруппы T , содержащей A в качестве идеала, существует гомоморфизм в S (являющийся изотонным отображением T в S), индуцирующий тождественный изоморфизм на $S \cap T$. A является идеалом S , если для всякой собственной предупорядоченной надполугруппы T полугруппы S , содержащей A в качестве идеала, существует нетривиальный гомоморфизм, индуцирующий изоморфизм на A .

Аналогично модифицируются определения Σ -идеала и Σd -идеала для полугрупп с равномерной ⁽¹⁾ структурой Σ .

4. Пусть Ω — Σ -пространство, $S(\Omega)$ — полугруппа всех преобразований множества Ω . Обозначим через $S\Sigma(\Omega)$ подмножество $S(\Omega)$, состоящее из всех Σ -преобразований множества Ω . $S\Sigma(\Omega)$ является подполугруппой $S(\Omega)$.

Каждому отношению $\rho \in \Omega$ поставим в соответствие отношение $\bar{\rho}$ в полугруппе $S\Sigma(\Omega)$: будем считать, что при любых $x_i \in S\Sigma(\Omega)$, $\rho \in \Sigma_k$

$$(x_1, x_2, \dots, x_n) \in \bar{\rho} \leftrightarrow \forall \xi \in \Omega (x_1 \xi, x_2 \xi, \dots, x_n \xi) \in \rho.$$

Обозначим через $\bar{\Sigma}_k$ множество всех таких отношений $\bar{\rho}$: $\bar{\Sigma} = \bar{\Sigma}_1 \cup \bar{\Sigma}_2$. $S\Sigma(\Omega)$ является $\bar{\Sigma}$ -полугруппой. Подполугруппу A полугруппы $S\Sigma(\Omega)$ назовем $\bar{\Sigma}$ -транзитивной, если A слабо транзитивна ⁽²⁾ и

$$\forall \rho \in \Sigma, \xi_i \in \Omega (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in \rho \rightarrow \exists a_i \in A, \eta \in \Omega \xi_i = a_i \eta, \quad (a_1, a_2, \dots, a_n) \in \bar{\rho}.$$

полугруппу A назовем примитивной, если для любого элемента t произвольной полугруппы T , содержащей A в качестве идеала, и любых элементов $a, b \in A$, $\eta, \zeta \in \Omega$ выполняется условие

$$a\eta = b\zeta \rightarrow (ta)\eta = (tb)\zeta.$$

В частности, примитивной является полугруппа $S_0(\Omega)$ и произвольная Ω -простая подполугруппа $A \subseteq S(\Omega)$.

Теорема 2. *Всякий Σ -транзитивный примитивный идеал полугруппы $S\Sigma(\Omega)$ является ее Σd -идеалом.*

5. Будем говорить, что структура Σ рефлексивна, если $(\xi, \xi, \dots, \xi) \in \rho$ при любых $\rho \in \Sigma, \xi \in \Omega$. Из теоремы 2 следует:

Теорема 3. *Пусть Ω — произвольное Σ -пространство с рефлексивной структурой Σ . Для того чтобы Σ -полугруппа T была Σ -изоморфна полугруппе $S\Sigma(\Omega)$, необходимо и достаточно, чтобы T содержала Σ -идеал B , удовлетворяющий условиям:*

1) Структуры Σ'_B (ограничение Σ' на множестве B) и Σ изоморфны;

2) $\forall a, b \in B \quad ab = a$.

6. Укажем на некоторые приложения развитой теории.

Пусть Σ состоит из одного бинарного рефлексивного транзитивного отношения ρ , т. е. Ω является предпорядоченным (в частности, упорядоченным) множеством. Тогда $S\Sigma(\Omega) = S\rho(\Omega)$ является полугруппой всех изотонных преобразований множества Ω . Отношение $\bar{\rho}$ п. 4 является двусторонне стабильным отношением предпорядка в $S\rho(\Omega)$.

Теорема 4. *Пусть S — предпорядоченная (в частности, упорядоченная) полугруппа. Для существования изоморфизма φ полугруппы S (такого, что φ и φ^{-1} являются изотонными отображениями) на полугруппу $S\rho(\Omega)$ необходимо и достаточно, чтобы S содержала Σ -идеал B с умножением, изоморфный по предпорядку множеству Ω .*

Определение Σ -идеала для предпорядоченных полугрупп см. в п. 3.

Аналогично из теорем 2 и 3 можно получить внутренние характеристики полугруппы всех равномерно непрерывных преобразований равномерного топологического пространства ⁽¹⁾, полугруппы всех полулинейных преобразований линейного пространства, кольца всех непрерывных линейных преобразований топологического линейного пространства (и его мультипликативной полугруппы). Формулировки всех этих теорем мы опустим.

7. Пусть ρ — отношение предпорядка в множестве Ω , ρ' — рефлексивное отношение в множестве Ω' ; $\Sigma = \{\rho\}$, $\Sigma^{-1} = \{\rho^{-1}\}$; $\Sigma' = \{\rho'\}$; Δ — диагональ ⁽¹⁾.

Теорема 5. *Полугруппы $S\rho(\Omega')$ и $S\Sigma'(\Omega)$ изоморфны тогда и только тогда, когда выполняется одно из условий:*

а) структура Σ или Σ^{-1} изоморфна структуре Σ' ;

б) $\rho = \Delta$, $\rho' = \Omega' \times \Omega'$;

в) $\rho = \Omega \times \Omega$, $\rho' = \Delta$.

Всякий изоморфизм φ полугруппы $S\rho(\Omega)$ на $S\Sigma'(\Omega')$ имеет вид

$$\varphi x = x f^{-1} \quad (x \in S\rho(\Omega)),$$

где в случае а) f является изоморфизмом структуры Σ (или соответственно Σ^{-1}) на Σ' , а в случаях б), в) — произвольным взаимно-однозначным отображением множества Ω на Ω' .

Если ρ и ρ' — отношения порядка ⁽¹⁾, то случаи б), в) исключаются. Эта теорема справедлива и для полугрупп частичных изотонных преобразований.

Аналогичную характеристику структуры линейного пространства при помощи полугруппы всех его линейных преобразований см. в ⁽³⁾.

Ворошиловский
горно-металлургический институт

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Б у р б а к и, Общая топология, М., 1958. ² Л. М. Г л у с к и н, Матем. сборн., 47 (74), № 1, 111 (1959). ³ Л. М. Г л у с к и н, ДАН, 127, № 6 (1959).

В. К. ДЗЯДЫК

О НАИЛУЧШЕМ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ В МЕТРИКЕ L НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком И. М. Виноградовым 30 VI 1959)

Приведем без доказательства ряд полученных нами результатов, которые примыкают к имеющимся по тригонометрическому приближению метрике L исследованиям ⁽¹⁻⁹⁾.

Теорема 1. Пусть $\varphi(t)$ — суммируемая на $[0, 2\pi]$ функция, определенная рядом вида

$$\varphi(t) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j t^j, \quad t \in [0, 2\pi), \quad (1)$$

где a_j — произвольные неотрицательные числа, определяющие ряд $\sum_{j=0}^{\infty} a_j t^j$ радиусом сходимости $\geq 2\pi$, или же пусть $\varphi(t)$ — аналитическая и суммируемая в интервале $(0, 2\pi)$ функция вида

$$\varphi(t) = \int_{2n}^{\infty} t^s d\sigma(s), \quad (1')$$

где $\sigma(s)$ — неубывающая в промежутке $[2n, \infty)$ функция, и пусть $T_n^*(t)$ — тригонометрический полином порядка не выше n , который интерполирует функцию $\varphi(t)$ в точках $k\pi/(n+1)$ ($k = 1, 2, \dots, 2n+1$).

Тогда среди всевозможных тригонометрических полиномов $T_n(t)$ порядка не выше n полином $T_n^*(t)$ является полиномом наилучшего приближения функции $\varphi(t)$ в метрике L , и при этом, если $\varphi(t)$ — функция вида (1), то

$$\begin{aligned} E_n(\varphi)_L &= \inf_{T_n} \int_0^{2\pi} |\varphi(t) - T_n(t)| dt = \int_0^{2\pi} |\varphi(t) - T_n^*(t)| dt = \\ &= - \int_0^{2\pi} \varphi(t) \operatorname{sign} \sin(n+1)t dt = \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{a_j}{j+1} \left(\frac{\pi}{n+1}\right)^{j+1} \left[(2n+2)^{j+1} - 2 \sum_{k=1}^{2n+1} (-1)^{k-1} k^{j+1}\right], \end{aligned} \quad (2)$$

если $\varphi(t)$ — функция вида (1'), то

$$\begin{aligned} E_n(\varphi)_L &= \inf_{T_n} \int_0^{2\pi} |\varphi(t) - T_n(t)| dt = \int_0^{2\pi} |\varphi(t) - T_n^*(t)| dt = \\ &= - \int_0^{2\pi} \varphi(t) \operatorname{sign} \sin(n+1)t dt = \\ &= \int_{2n}^{\infty} \left(\frac{\pi}{n+1}\right)^{s+1} \left[(2n-2)^{s+1} - 2 \sum_{k=1}^{2n+1} (-1)^{k-1} k^{s+1}\right] \frac{d\sigma(s)}{s+1}. \end{aligned} \quad (2')$$

Теорема 2. Пусть функция $K(t)$ имеет в интервале $(-\infty, 2\pi)$ (или в полуинтервале $(-\infty, 2\pi]$) абсолютно монотонную производную $K'(t)$.

Тогда при любом $n = 1, 2, \dots$, каков бы ни был тригонометрический полином $T_n(t)$ порядка не выше n , трансцендентное уравнение

$$K(t) - T_n(t) = 0 \quad (3)$$

может иметь в полуинтервале $[0, 2\pi)$ (соответственно $(0, 2\pi]$) не больше чем $2n + 1$ корней.

Определение 1. Будем говорить, что заданная в интервале $(0, 2\pi)$ функция $\varphi(t)$ принадлежит к классу $A_n^1(a)$ или $A_n^2(a)$, где n — натуральное число и $a \in [0, 2\pi]$ *, если: 1) функция $\varphi(t)$ является непрерывной вместе со своими производными до n -го порядка включительно; 2) при всех $t \in [a, 2\pi)$ имеют место неравенства $\varphi(t) \geq 0$, $\varphi'(t) \geq 0, \dots, \varphi^{(n)}(t) \geq 0$; 3) $\varphi(a) = \varphi'(a) = \dots = \varphi^{(n)}(a) = 0$; 4) при всех $t \in (0, a]$ $\varphi(t) \leq 0$, $\varphi'(t) \geq 0$, $\varphi''(t) \leq 0, \dots, (-1)^{n-1} \varphi^{(n)}(t) \geq 0$ для функций классов $A_n^1(a)$ и $\varphi(t) \geq 0$, $\varphi'(t) \leq 0$, $\varphi''(t) \geq 0, \dots, (-1)^n \varphi^{(n)}(t) \geq 0$ для функций классов $A_n^2(a)$.

Примерами функций классов $A_n^1(a)$ и $A_n^2(a)$ могут служить аналитические в полуинтервале $[0, 2\pi)$ функции соответственно вида

$$\varphi(t) = \sum_{k=[(n+1)/2]}^{\infty} a_{2k+1} (t-a)^{2k+1}, \quad a_{2k+1} \geq 0;$$

$$\varphi(t) = \sum_{k=[n/2]+1}^{\infty} a_{2k} (t-a)^{2k}, \quad a_{2k} \geq 0.$$

Теорема 3. Пусть $T_n(t)$ — произвольный тригонометрический полином порядка не выше n , $a \in [0, 2\pi]$, $l = [6n\pi] + 2$.

Тогда, если $\varphi_1(t) \in A_l^1(a)$, то каждое уравнение вида

$$\varphi_1(t) - T_n(t) = 0 \quad (4)$$

имеет в полуинтервале $[0, 2\pi)$ не больше чем $2n + 1$ корней, а если $\varphi_2(t) \in A_{l+1}^2(a)$, то каждое уравнение вида

$$\varphi_2(t) - T_n(t) = 0 \quad (4')$$

имеет в полуинтервале $[0, 2\pi)$ не больше чем $2n + 2$ корней.

Теорема 4. Пусть $\varphi(t)$ — непрерывная суммируемая на $(0, 2\pi)$ функция, имеющая у концов промежутка $(0, 2\pi)$ конечные или бесконечные пределы $\varphi(0+0)$ и $\varphi(2\pi-0)$ и обладающая тем свойством, что всякое уравнение вида $\varphi(t) - T_n(t) = 0$, где $T_n(t)$ — тригонометрический полином порядка $\leq n$, может иметь в промежутке $(0, 2\pi)$ не больше чем $2n + 2$ корней, и пусть

$$\psi(\xi) = \varphi(t_{2n+2} + \xi) - \varphi(t_{2n} + \xi) + \dots - \varphi(t_2 + \xi) + \varphi(t_1 + \xi), \quad (5)$$

где $t_k = k\pi / (n+1)$, $k = 1, 2, \dots, 2n+1$; $\xi \in [0, \pi / (n+1))$.

Тогда:

1. Если

$$\psi(0) < \min \{ \varphi(0+0), \varphi(2\pi-0) \} \text{ или } \psi(0) > \max \{ \varphi(0+0), \varphi(2\pi-0) \}, \quad (6)$$

то найдется единственная точка $\xi_0 \in (0, t_1) = (0, \pi / (n+1))$ такая, что

$$\begin{aligned} \varphi(t_{2n+1} + \xi_0) - \varphi(t_{2n} + \xi_0) + \dots - \varphi(t_2 + \xi_0) + \varphi(t_1 + \xi_0) - \varphi(\xi_0) = \\ = \psi(\xi_0) - \varphi(\xi_0) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

* Если $a = 0$ или $a = 2\pi$, то будем еще предполагать, что функция $\varphi(t)$ соответственно определена также в точке 0 или 2π .

2. Тригонометрический полином $T_n^*(t)$ порядка $\leq n$, который интерполирует функцию $\varphi(t)$ в точках $\xi_0, \xi_0 + t_1, \dots, \xi_0 + t_{2n}$, где ξ_0 служит корнем уравнения (7), если выполнено условие (6) и $\xi_0 = \pi / (n + 1)$, если

$$\min \{ \varphi(0 + 0), \varphi(2\pi - 0) \} \leq \psi(0) \leq \max \{ \varphi(0 + 0), \varphi(2\pi - 0) \}, \quad (6')$$

является среди всевозможных полиномов порядка $\leq n$ полиномом наилучшего приближения функции $\varphi(t)$ в метрике L и

$$E_n(\varphi)_L = \int_1^{2\pi} |\varphi(t) - T_n^*(t)| dt = \left| \int_0^{2\pi} \varphi(t) \operatorname{sign} \sin [(n + 1)(t - \xi_0)] dt \right|. \quad (8)$$

3. Если выполнено условие (6) и

$$\varphi(t) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kt + b_k \sin kt),$$

то число ξ_0 будет служить корнем уравнения

$$\sum_{j=0}^{\infty} \{ a_{(n+1)(2j+1)} \cos [(n+1)(2j+1)\xi] + b_{(n+1)(2j+1)} \sin [(n+1)(2j+1)\xi] \} = 0. \quad (9)$$

Определение 2 (ср. ⁽¹⁰⁾, ст. 222). Пусть на каком-нибудь промежутке $[a, a + 2\pi]$ задана суммируемая функция $\varphi(t)$. Назовем первым периодическим с периодом 2π интегралом от $\varphi(t)$ функцию

$$\varphi_1(t) = \int_a^t [\varphi(\xi) + C_1] d\xi + C, \text{ где постоянная } C_1 \text{ взята так, чтобы } \varphi_1(a + 2\pi) =$$

$= \varphi_1(a)$, а C — произвольная постоянная. При любом натуральном $s > 1$ определим s -й периодический с периодом 2π интеграл $\varphi_s(t)$ от $\varphi(t)$ по

$$\text{индукции, полагая } \varphi_s(t) = \int_a^t [\varphi_{s-1}(\xi) + C_s] d\xi + C, \text{ где } \varphi_{s-1}(t) \text{ — } (s-1)\text{-й}$$

периодический интеграл от $\varphi(t)$, постоянная C_s взята так, чтобы $\varphi_s(a + 2\pi) = \varphi_s(a)$, и C — произвольная постоянная. Функцию, полученную путем периодического продолжения $\varphi(t)$ на всю прямую, будем называть нулевым интегралом от $\varphi(t)$ и обозначать через $\varphi_0(t)$.

Теорема 5. Пусть функция $\varphi_s(t)$ (s целое ≥ 1) служит s -м периодическим с периодом 2π интегралом от суммируемой непрерывной $(0, 2\pi]$ функции $\varphi(t)$, которую при каждом $n = 1, 2, \dots$ любой тригонометрический полином порядка $\leq n$ может в $(0, 2\pi)$ интерполировать не больше чем в $2n + 2$ точках.

Тогда:

1. В $(0, \pi / (n + 1))$ найдется единственная точка ξ_0 такая, что

$$\varphi_s(\xi_0) - \varphi_s\left(\xi_0 + \frac{\pi}{n+1}\right) + \dots - \varphi_s\left(\xi_0 + \frac{2n+1}{n+1}\pi\right) = 0. \quad (10)$$

2. Тригонометрический полином $T_n^*(t)$ порядка не выше n , который интерполирует функцию $\varphi_s(t)$ в точках $\xi_0, \xi_0 + \pi / (n + 1), \dots, \xi_0 + \pi + 2\pi / (n + 1)$, является среди всевозможных полиномов порядка $\leq n$ полиномом наилучшего приближения функции $\varphi_s(t)$ в метрике L и

$$E_n(\varphi_s)_L = \int_0^{2\pi} |\varphi_s(t) - T_n^*(t)| dt = \left| \int_0^{2\pi} \varphi_s(t) \operatorname{sign} \sin [(n + 1)(t - \xi_0)] dt \right|. \quad (11)$$

3. Если $\varphi_s(t) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kt + b_k \sin kt)$, то число ξ_0 будет служить корнем уравнения (9).

Теорема 6. Пусть в интервале $(-\pi, \pi)$ заданы суммируемые функции $\varphi_1(t)$ и $\varphi_2(t)$ со следующими свойствами: 1) функции $\varphi_1(t)$, $\varphi_2(t)$ су-

существуют и непрерывны вместе с производными соответственно до $2n$ -го и $(2n+1)$ -го порядков включительно; 2) при $t \in (0, \pi)$ все производные функций $\varphi_1(t)$, $\varphi_2(t)$ до $2n$ -го и соответственно $(2n+1)$ -го порядков включительно являются неотрицательными; 3) $\varphi_1(t)$ — нечетная, $\varphi_2(t)$ — четная функции, и пусть при произвольном целом $s \geq 0$ $\varphi_{i,s}(t)$ — s -й периодический с периодом 2π интеграл от функции $\varphi_i(t)$, $i = 1, 2$.

Тогда среди всевозможных тригонометрических полиномов порядка $\leq n$ полиномом наилучшего приближения для функции $\varphi_{i,s}(t)$ в метрике L служит полином $T_n^*(t) = T_n^*(\varphi; s; t)$, который: 1) имеет ту же четность, что и функция $\varphi_{i,s}(t)$; 2) интерполирует в интервале $(-\pi, \pi)$ функцию $\varphi_{i,s}(t)$ в нулях $\cos(n+1)t$, если функция $\varphi_{i,s}(t)$ является четной, и в нулях $\sin(n+1)t$, если функция $\varphi_{i,s}(t)$ является нечетной. При этом, если функция $\varphi_{i,s}(t)$ четная, то

$$E_n(\varphi_{i,s})_L = \int_0^{2\pi} |\varphi_{i,s}(t) - T_n^*(t)| dt = \left| \int_0^{2\pi} \varphi_{i,s}(t) \operatorname{sign} \cos(n+1)t dt \right|, \quad (12)$$

а если функция $\varphi_{i,s}(t)$ нечетная, то

$$E_n(\varphi_{i,s})_L = \int_0^{2\pi} |\varphi_{i,s}(t) - T_n^*(t)| dt = \left| \int_0^{2\pi} \varphi_{i,s}(t) \operatorname{sign} \sin(n+1)t dt \right|. \quad (12')$$

Дадим некоторые примеры применения сформулированных теорем.

1. Рассматривая классы функций $f(t)$ вида

$$f(t) = \int_0^{2\pi} K(t - \xi) x(\xi) d\xi,$$

где $\|x(\xi)\|_C \leq 1$ или же $\|x(\xi)\|_L \leq 1$, а ядро $K(t)$ удовлетворяет условиям одной из теорем 1, 4, 5 или 6, мы при помощи ряда общих теорем, доказанных С. М. Никольским⁽⁶⁾, без труда получим точные верхние грани наилучших приближений на каждом конкретном классе (определяемом тем или иным ядром), а также наилучшие линейные методы для приближения функций из того или иного класса.

2. Теоремы 2 и 5 дают возможность при всех $s > 0$ решить задачу, поставленную в 1937 г. Ж. Фаваром⁽²⁾, о наилучшем приближении на классе функций, имеющих ограниченную дробную производную заданного порядка s ($0 < s < \infty$).

3. Важными в теории приближений примерами функций, к которым применима теорема 6, являются функции

$$\varphi_s(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{\cos(kt - s\pi/2)}{k^s}, \quad \phi_s(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{\sin(kt - s\pi/2)}{k^s},$$

$s = 1, 2, \dots$

Наилучшее приближения в L для этих функций были впервые получены соответственно Ж. Фаваром⁽¹⁾ и Н. И. Ахиезером и М. Г. Крейном⁽³⁾.

Луцкий государственный
педагогический институт
им. Леси Украинки

Поступило
29 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Favard, C. R., **203**, 1122 (1936). ² J. Favard, Bull. d. Sci. math., **61**, 209 (1937). ³ Н. И. А х и е з е р, М. Г. К р е й н, ДАН, **15**, 107 (1937). ⁴ Н. И. А х и е з е р, Лекции по теории аппроксимации, М.—Л., 1947. ⁵ B. Nagy, Ber. d. Math.-phys. Kl. Akad. d. Wiss. Leipzig, **90**, 103 (1938). ⁶ С. М. Н и к о л ь с к и й, Изв. АН СССР, сер. матем., **10**, 207 (1946). ⁷ В. К. Д з я д ы к, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, 135 (1953). ⁸ С. Б. С т е ч к и н, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, 643 (1956). ⁹ С у н ь Ю н - ш е н, Изв. АН СССР, сер. матем., **23**, 67 (1959). ¹⁰ А. З и г м у н д, Тригонометрические ряды, М.—Л., 1939.

* При любом целом $s \geq 0$ функция $\varphi_{i,s}(t)$ является, очевидно, либо четной, либо нечетной.

Е. П. ДОЛЖЕНКО

ГРАНИЧНЫХ ТЕОРЕМАХ ЕДИНСТВЕННОСТИ И О ПОВЕДЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 2 VII 1959)

В этой заметке рассматриваются вопросы, связанные с проблемой единственности аналитических функций (§§ 1—3) и формулируются теоремы о поведении комплексной функции вблизи границы области ее существования (§ 4).

§ 1. Н. Н. Лузин и И. И. Привалов доказали следующую теорему^(1, 4):

Теорема А (вторая граничная теорема единственности). Пусть $f(z)$ — функция, мероморфная в единичном круге $K_1: |z| < 1$; E — множество точек единичной окружности $C_1: |z| = 1$, являющееся множеством второй категории на некоторой дуге $\sigma \subset C_1$, такое, что для любой дуги $\sigma' \subset \sigma$ $\text{mes}(E \cap \sigma') > 0$;

Тогда, если для каждой точки $\zeta \in E$ $f(z) \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \zeta$, $z \in L^\zeta$, то $f(z) \equiv 0$.

Здесь L^ζ обозначает радиус круга K_1 с концом в точке ζ .

Авторы этой теоремы показали, что ограничения, наложенные на множество E , не могут быть ослаблены без усиления других условий теоремы. Ими же было показано, что для мероморфных функций $f(z)$ кривые L^ζ (оканчивающиеся в точках $\zeta \in C_1$ и лежащие остальными своими точками в K_1), по которым $f(z) \rightarrow 0$, нельзя брать произвольным образом*.

Оставались нерешенными следующие вопросы:

1. Если ограничиться рассмотрением только аналитических функций $f(z)$, то нужны ли какие-либо ограничения на семейство кривых $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ при сохранении условий, наложенных на E) для того, чтобы теорема А оставалась справедливой?

2. Каковы те наиболее общие условия, при наложении которых на семейство кривых $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ теорема А остается справедливой (для мероморфных функций)?

3. Сформулировать нетривиальные граничные теоремы единственности для функций, аналитических (мероморфных) в области G , ограниченной спрямляемой, например жордановой, кривой. Предполагается, что при формулировке условий мы не пользуемся (прямо или косвенно) конформным отображением G на круг K_1 .

На вопрос 1, насколько известно автору, до настоящего времени ответа не было. Некоторое продвижение в решении вопросов 2 и 3 было сделано Коллинвудом⁽²⁾ и Багемилом и Зейделем⁽³⁾.

Первую из сформулированных выше задач в отрицательном смысле решает следующая теорема.

* Кривой, как обычно, называется множество точек (x, y) , определяемых из уравнений $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$, $0 \leq t \leq 1$, где $\varphi(t)$ и $\psi(t)$ — непрерывные на $[0, 1]$ функции, из которых хотя бы одна не равна тождественно постоянной.

Теорема 1. Для каждого $r: 0 < r < 1$ и комплексного числа a существует функция $f(z)$ со свойствами: а) $f(z)$ аналитическая (регулярная) в круге K_1 ; б) для каждого $\zeta \in C_1$ существует такой отрезок L^ζ , соединяющий ζ с некоторой точкой z_ζ окружности $C_r: |z| = r$, что при $z \rightarrow \zeta$, $z \in L^\zeta$ $f(z) \rightarrow 0$, причем это стремление равномерно относительно $\zeta \in C_1$, т. е. $f(z) \rightarrow 0$ при $|z| \rightarrow 1$ и $z \in \bigcup_{\zeta \in C_1} L^\zeta$; в) при $\zeta \in E = \left\{ \zeta = e^{i\theta}: \theta \neq \frac{\pi}{3} \frac{m}{2^n}; m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \right\}$ функция $\varphi(\zeta) = z_\zeta$ является непрерывной; г) $f(z) \neq a$ при $z \in K_1$.

§ 2. Прежде чем приступить к рассмотрению остальных задач, сформулированных выше, введем некоторые обозначения. G — область (вообще, бесконечносвязная), граница которой Γ . $L^\zeta (\zeta \in \Gamma)$ — кривая, имеющая с Γ единственную общую точку ζ и остальными своими точками лежащая в G . Если $f(z)$ — комплексная функция, определенная в G , то $\mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f]$ обозначает множество предельных значений $f(z)$ при $z \rightarrow \zeta$, $z \in L^\zeta$. K_1 — единичный круг с границей C_1 . V^ζ — открытый угол, образованный двумя хордами круга K_1 , имеющими $\zeta \in C_1$ общей точкой. $\mathcal{L}[\zeta, V^\zeta, f]$ — множество предельных значений функции $f(z)$ (заданной в K_1) при $z \rightarrow \zeta$, $z \in V^\zeta$. Z — расширенная комплексная плотность.

Определение 1. Семейство кривых $\{L^\zeta: \zeta \in E \subset \Gamma\}$ назовем непрерывным, если существует функция двух переменных $\varphi_\zeta(t)$ со свойствами: а) $\varphi_\zeta(t)$ определена при $\zeta \in E$, $t \in [0, 1]$ и непрерывна по совокупности переменных ζ, t ; б) $\varphi_\zeta([0, 1]) = L^\zeta$; в) $\varphi_\zeta(1) = \zeta$. Если $\varphi_\zeta(t)$ кроме того еще равномерно непрерывна по совокупности ζ, t , то семейство $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ назовем равномерно непрерывным.

Лемма 1. Пусть множество E всюду плотно на некоторой дуге σ единичной окружности C_1 и семейство $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ равномерно непрерывно. Тогда существует дуга $\sigma_0 \subset \sigma$ и $\varepsilon > 0$ такие, что в области, являющейся общей частью ε -окрестности дуги σ и круга K_1 , кривые семейства $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ лежат всюду плотно. При этом, если E — второй категории на σ , то $E \cap \sigma_0$ также множество второй категории.

Определение 2. Будем называть множество E , расположенное на спрямляемой дуге σ , метрически плотным, если для каждой дуги $\sigma' \subset \sigma$ множество $E \cap \sigma'$ имеет положительную длину по Хаусдорфу (т. е. положительную внешнюю меру Лебега, определенную на σ) *.

Из леммы 1, теорем Фату (⁴), III, 1. 7) и Багемила и Зейделя (⁵) получаем:

Теорема 2. Пусть выполнены условия: 1) $f(z)$ мероморфна в K_1 ; 2) $E \subset C_1$ — множество второй категории на некоторой дуге $\sigma \subset C_1$; 3) e — множество, метрически плотное на той же дуге; 4) семейство $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ равномерно непрерывно и $\mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f] \neq Z$; 5) для каждой точки $\eta \in e$ существует некоторая кривая l^η (с концом в η и остальными своими точками лежащая в K_1) такая, что $\mathcal{L}[\eta, l^\eta, f] = \{0\}$ **.

Тогда $f(z) \equiv 0$.

Если же кривые l^η некасательны *** к C_1 , то в условии 5) равенство $\mathcal{L}[\eta, l^\eta, f] = \{0\}$ можно заменить включением $0 \in \mathcal{L}[\eta, l^\eta, f]$.

Отсюда, в частности, при $E = e$, $L^\zeta = l^\zeta$ получаем непосредственное обобщение (и усиление) теоремы А:

Теорема 3. Пусть: 1) $E \in C_1$ — множество, одновременно метрически

* Заметим, что это определение метрически плотного множества является более общим, чем общепринятое, в котором предполагается измеримость множества E .

** $\{0\}$ обозначает множество, состоящее из одной точки $z = 0$.

*** Т. е. для каждой кривой l^η существует такой угол V^η , что $l^\eta \in \bar{V}^\eta$.

плотное и второй категории на некоторой дуге $\sigma \in C_1$; 2) семейство кривых $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ равномерно непрерывно.

Тогда, если мероморфная в круге K_1 функция $f(z)$ такова, что $\mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f] = \{0\}$ для каждого $\zeta \in E$, то $f(z) \equiv 0$.

Если кривые семейства $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ некасаются к C_1 , то достаточно вместо равенства $\mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f] = \{0\}$ потребовать, чтобы $0 \notin \mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f] \neq Z$.

Теорема 3 дает один из возможных ответов на вопрос 2, поставленный в начале заметки. В некотором смысле этот ответ окончательный, именно, теорема 1 показывает, что равномерную непрерывность семейства $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ нельзя заменить его непрерывностью.

Заметим, что теорема А получается из теоремы 3, если функция $\varphi_\zeta(t)$, участвующая в определении равномерной непрерывности семейства $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$, имеет вид $\varphi_\zeta(t) = \zeta t$.

При $\varphi_\zeta(t) = \zeta t \exp\{ip(t)\}$, где $p(t)$ вещественна и непрерывна на $[0, 1]$ и $p(1) = 0$, в частности, получаем из теорем 2 и 3 усиление результатов Коллинвуда⁽²⁾ (теоремы 1 и 2).

§ 3. Приступая к рассмотрению задачи 3, введем следующее определение.

Определение 3. Пусть σ — достижимая жорданова дуга границы Γ области G (см. ⁽⁶⁾, стр. 409). Множество $E \subset \sigma$ назовем гармонически плотным на σ относительно области G , если для каждой дуги $\sigma' \subset \sigma$ множество $E \cap \sigma'$ имеет положительную внешнюю гармоническую меру⁽⁴⁾ относительно области G .

Рассмотрим область G , связанные компоненты дополнения к которой, за возможным исключением только конечного их числа, имеют внутренние точки (т. е. не являются «разрезами»). Такими будут, например, области, ограниченные любым числом замкнутых жордановых дуг. Пусть σ — жорданова дуга, $\sigma \in \Gamma$; $\Gamma(\sigma)$ — та из связанных компонент Γ , которая содержит σ ; $G(\sigma)$ — та из областей плоскости Z , ограниченных континуумом $\Gamma(\sigma)$, которая содержит область G^* . Предположим, для простоты, что $\Gamma(\sigma)$ — замкнутая жорданова кривая.

Будем говорить, что множество $E \subset \sigma$ гармонически плотно на σ , если оно гармонически плотно на σ относительно области $G(\sigma)$. Для областей G с перечисленными выше свойствами справедливы следующие две теоремы.

Теорема 4. Пусть $f(z)$ мероморфна в G , множество $E \subset \Gamma$ одновременно гармонически плотно и второй категории на некоторой жордановой дуге $\sigma \subset \Gamma$ и семейство $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ равномерно непрерывно.

Тогда, если $\mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f] = 0$ для каждого $\zeta \in E$, то $f(z) \equiv 0$.

Теорема 5. Пусть E — множество, метрически плотное и второй категории на некоторой спрямляемой жордановой дуге $\sigma \subset \Gamma$ и семейство $\{L^\zeta: \zeta \in E\}$ равномерно непрерывно.

Тогда, если мероморфная в G функция $f(z)$ такова, что $\mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f] = 0$, то $f(z) \equiv 0$.

§ 4. В заключение приведем две теоремы, относящиеся к поведению функций вблизи границы их области существования.

Определение 4. Комплексную функцию $f(z)$, заданную в некоторой окрестности точки $z_0 \in Z$, могущую принимать как конечные, так и бесконечные значения, назовем обобщенно непрерывной в точке z_0 , если в этой точке непрерывна в обычном смысле слова хотя бы одна из функций $f(z)$, $1/f(z)$ (при этом, разумеется, считаем, что $1/\infty = 0$, $1/0 = \infty$). Функцию, обобщенно непрерывную в каждой точке области G , назовем обобщенно непрерывной в G .

Теорема 6. Пусть $f(z)$ обобщенно непрерывна (в частности, мероморфна) в круге K_1 и семейство $\{L^\zeta: \zeta \in \sigma\}$ (σ — дуга окружности G_1) равномерно непрерывно.

* Легко показать, что такая область $G(\sigma)$ всегда существует.

Тогда, если E — множество точек $\zeta \in \sigma$, для каждой из которых существует такой угол V^ζ , что $\mathcal{L}[\zeta, V^\zeta, f] \neq \mathcal{L}[\zeta, L^\zeta, f]$, то E является множеством первой категории.

Теорема 7. Пусть $f(z)$ — произвольная комплексная функция (конечная или нет), определенная в круге K_1 .

Тогда множество точек $\zeta \in C_1$, для которых $\mathcal{L}[\zeta, V^\zeta, f] \neq \mathcal{L}[\zeta, K_1, f]$ при некотором угле V^ζ^* , имеет первую категорию (на C_1).

В качестве весьма частных следствий из этих теорем получаем теоремы III, V, VII работы (2).

Поступило
27 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Lusin, J. Privaloff, Ann. de l'Ecol. Norm. Sup., S. 3, **42**, № 6 (1925).
² E. F. Collingwood, Acta Math., **91**, 165 (1954). ³ F. Bagemihl, W. Seidel, Nagoja Math. J., **9**, 79 (1955). ⁴ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, М.—Л., 1950. ⁵ F. Bagemihl, W. Seidel, Michigan Math. J., **3**, № 1 (1955—1956). ⁶ А. И. Маркушевич, Теория аналитических функций, М.—Л., 1950.

* $\mathcal{L}[\zeta, K_1, f]$ есть множество всех предельных значений $f(z)$ при $t \rightarrow \zeta$ ($z \in K_1$).

В. В. ИВАНОВ

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ РИМАНА ДЛЯ СИСТЕМ n ПАР ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком Н. И. Мусхелишвили 29 VI 1959)

Известно ^(1,2), что для указанной в заголовке задачи в общем случае до сих пор не найден эффективный, в частности приближенный, алгоритм решения. Более того, в работе ⁽³⁾ приводятся некоторые соображения о том, что всякий алгоритм решения этой задачи, полученный при помощи «обычных» средств, не может быть удовлетворительным с практической точки зрения.

Ниже указывается приближенный метод нахождения всех решений неоднородной краевой задачи Римана для систем n пар функций — метод, быть может, громоздкий, но все же эффективный.

Итак, пусть дан замкнутый ограниченный гладкий контур L , разбивающий комплексную плоскость на внутреннюю область D^+ и внешнюю D^- с началом координат в D^+ , и пусть требуется найти кусочно-аналитический вектор $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n)$, имеющий конечный порядок на бесконечности, по граничному условию

$$\varphi^+ = G\varphi^- + f, \quad (1)$$

в котором $f = (f_1, f_2, \dots, f_n)$ — заданный на L , суммируемый с квадратом вектор, т. е. $\|f\| = \left[\sum_1^n \int_L |f_k|^2 |dt| \right]^{1/2} < \infty$, а $G = \{G_{\alpha\beta}\}$, $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, n$, —

матричная функция, непрерывная по Гельдеру на L и нигде на L неособенная, т. е. $\det G(t) \neq 0$, $t \in L$.

Известно ⁽¹⁾, что сформулированная задача Римана эквивалентна следующей задаче: найти пару векторов φ^+ и φ^- , аналитически соответствующих внутри и вне L , по условиям:

$$\begin{aligned} G(t_0)\varphi^-(t_0) - \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{G(t) - G(t_0)}{t - t_0} \varphi^-(t) dt = \\ = G(t_0)\gamma(t_0) + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{f(t) dt}{t - t_0} - \frac{1}{2} f(t_0), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\varphi^+ = G\varphi^- + f, \quad (3)$$

где $\gamma = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$ — многочленный вектор, заданная главная часть вектора φ на бесконечности.

Рассмотрим уравнение типа Фредгольма

$$x(t_0) - \frac{G^{-1}(t_0)}{2\pi i} \int_L \frac{G(t) - G(t_0)}{t - t_0} x(t) dt = y(t_0) \equiv \gamma + G^{-1} \left(-\frac{1}{2} f + \frac{1}{2\pi i} \int_L \frac{f dt}{t - t_0} \right) \quad (4)$$

как линейное уравнение в гильбертовом пространстве L_2 вектор-функций, суммируемых с квадратом на L . Покажем, что мы можем приближенно найти все решения уравнения (4) и что из полученного множества решений нетрудно выделить все приближенные решения уравнения (2).

Введем еще одно уравнение

$$(E - \lambda A)x \equiv x(t_0) - \lambda \frac{G^{-1}(t_0)}{2\pi i} \int_L \frac{G(t) - G(t_0)}{t - t_0} x(t) dt = y(t_0). \quad (5)$$

Пусть $e_1, e_2, \dots, e_m, \dots$ — базис в L_2 , так что любой вектор $\varphi \in L_2$ можно представить однозначно в виде

$$\varphi = \sum_1^\infty a_k e_k,$$

и пусть через P_m обозначен оператор проектирования в L_2 :

$$P_m \varphi = \sum_1^m a_k e_k.$$

В (4) доказано, что все собственные значения оператора A могут быть получены как пределы всевозможных последовательностей приближенных собственных значений операторов $P_m A$, когда $m \rightarrow \infty$. Таким образом, мы можем проверить, является ли $\lambda = 1$ собственным значением оператора A . Для этого, очевидно, достаточно проверить, стремятся ли к нулю определители систем

$$x_m - \lambda P_m A x_m = P_m y, \quad (6)$$

где $x_m = \sum_1^m a_k e_k$, при $\lambda = 1$, когда $m \rightarrow \infty$.

Если $\lambda = 1$ не есть собственное значение оператора A и если задача Римана (1) разрешима, то, решая уравнение (4) приближенно любым из известных методов, мы получим приближенное решение уравнения (2). Тогда по формуле (3) найдем приближенное значение φ^+ , и задача Римана будет приближенно решена.

Предположим теперь, что $\lambda = 1$ есть собственное значение оператора A . Представим операторы $(E - \lambda A)^{-1}$ и $(E - \lambda P_m A)^{-1}$ в некоторой окрестности $\lambda = 1$ в виде (4, 5)

$$(E - \lambda A)^{-1} = \frac{A_k}{(\lambda - 1)^k} + \frac{A_{k-1}}{(\lambda - 1)^{k-1}} + \dots + \frac{A_1}{(\lambda - 1)} + \Gamma(\lambda), \quad (7)$$

$$(E - \lambda P_m A)^{-1} = \sum_{i=1}^{r_m} \left[\frac{A_{k m_i}^{(m_i)}}{(\lambda - \lambda_{m_i})^{k m_i}} + \dots + \frac{A_{1 m_i}^{(m_i)}}{\lambda - \lambda_{m_i}} \right] + \Gamma_m(\lambda), \quad (8)$$

где операторы $A_j, A_{j m_i}^{(m_i)}$ от λ не зависят; Γ, Γ_m аналитические в окрестности $\lambda = 1$; $\lambda_{m_i} \rightarrow 1, m \rightarrow \infty$.

Обозначим через C произвольную спрямляемую замкнутую кривую, которая ограничивает область, содержащую единицу внутри себя и не содержащую внутри и на границе собственных значений отличных от единицы.

Теорема. *Имеют место соотношения*

$$(E - A)^{k-1} \int_C (E - \lambda P_m A)^{-1} d\lambda \rightarrow 0 \quad m \rightarrow \infty; \quad (9)$$

$$(E - A)^k \int_C (E - \lambda P_m A)^{-1} d\lambda \rightarrow 0, \quad m \rightarrow \infty; \quad (10)$$

$$\int_C [(E - \lambda A)^{-1} - (E - \lambda P_m A)^{-1}] (\lambda - 1)^{k-1} d\lambda \rightarrow 0, \quad m \rightarrow \infty, \quad (11)$$

позволяющие находить приближенно все линейно независимые собственные векторы оператора A , соответствующие собственному значению $\lambda = 1$.

Наметим доказательство теоремы. Из формулы (7) легко находим

$$A_k = \frac{1}{2\pi i} \int_C (E - \lambda A)^{-1} (\lambda - 1)^{k-1} d\lambda = \frac{1}{2\pi i} (E - A)^{k-1} \int_C (E - \lambda A)^{-1} d\lambda \neq 0, \\ (E - A)^k \int_C (E - \lambda A)^{-1} d\lambda = 0.$$

Операторы $(E - \lambda P_m A)^{-1}$ равномерно на C сходятся к $(E - \lambda A)^{-1}$ (4). Отсюда и вытекают соотношения (9), (10), (11).

Первые два из них, очевидно, позволяют находить число k ; последнее, в силу того, что областью значений оператора A_k являются все собственные векторы оператора A при $\lambda = 1$, позволяет находить все то, о чем говорится в теореме.

После того как при помощи теоремы или каких-либо других соображений весьма приближенно будут найдены все линейно независимые собственные векторы оператора A ($\lambda = 1$), все решения уравнения (4) могут быть приближенно найдены по схеме, указанной в заметке (6). Чтобы из полученного таким образом множества решений было удобно выделить все нужные нам приближенные решения уравнения (2), достаточно базис $e_1, e_2, \dots, e_m, \dots$ выбрать таким, чтобы он являлся суммой непересекающихся базисов для подпространства граничных значений векторов, аналитических в D^+ , и подпространства граничных значений векторов, аналитических в D^- и обращающихся в нуль на бесконечности. Например, если L есть окружность единичного радиуса с центром в начале координат, то за такой базис можно взять следующее множество векторов:

$$\begin{aligned} & (1, 0, 0, \dots, 0), (0, 1, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, 1), \\ & (t, 0, 0, \dots, 0), (0, t, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, t), \\ & (t^2, 0, 0, \dots, 0), (0, t^2, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, t^2), \dots \\ & \dots, (t^m, 0, 0, \dots, 0), (0, t^m, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, t^m), \dots \\ & \dots, (t^{-1}, 0, 0, \dots, 0), (0, t^{-1}, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, t^{-1}), \\ & (t^{-2}, 0, 0, \dots, 0), (0, t^{-2}, 0, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, t^{-2}), \dots \\ & \dots, (t^{-m}, 0, 0, \dots, 0), (0, t^{-m}, \dots, 0), \dots, (0, 0, 0, \dots, t^{-m}), \dots \end{aligned}$$

Ясно, что признаком нужного решения будет стремление к нулю коэффициентов при тех элементах базиса, которые являются векторами, неограниченными на бесконечности и не связанными с вектором γ линейными зависимостями.

Вычислительный центр
Академии наук УССР

Поступило
27 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Век у а, Системы сингулярных интегральных уравнений, М.—Л., 1950.
² Ф. Д. Га х о в, Усп. матем. наук, 7, в. 4 (50) (1952). ³ Б. В. Б о я р с к и й, Сообщ.
АН ГрузССР, 21, № 4 (1958). ⁴ Н. И. П о л ь с к и й, Укр. матем. журн., 7, № 1 (1955).
⁵ И. Р а д о н, Усп. матем. наук, 1, 200 (1936). ⁶ В. В. И в а н о в, И. Б. С и м о н е н-
к о, ДАН, 126, № 6 (1959).

П. К. СУЕТИН

НЕКОТОРЫЕ АСИМПТОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЧЛЕНОВ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 24 VI 1959)

В работе ⁽²⁾ для обобщенных многочленов Фабера и для многочленов, ортогональных по контуру, устанавливаются асимптотические формулы, в которых остаточный член оценивается в зависимости от дифференциальных свойств весовой функции и гладкости контура. В настоящей работе рассматривается вопрос о точности упомянутых асимптотических формул, а также вводится новое понятие многочлена наилучшего асимптотического приближения.

Пусть G — односвязная область с границей Γ , дополнение к замкнутой области \bar{G} обозначим через D , и пусть функция $w = \Phi(z) = \gamma z + \gamma_0 + \frac{\gamma_1}{z} + \dots$ отображает конформно область D на область $|w| > 1$ при условиях $\Phi(\infty) = \infty$, $\Phi'(\infty) > 0$, а $z = \phi(w)$ есть обратная функция. Далее, пусть в области D определена аналитическая функция $g(z)$, называемая весовой функцией, которая непрерывна и отлична от нуля в замкнутой области \bar{D} , причем $g(\infty) = a_0 > 0$. Пусть $g[\phi(w)] = \sum_0^\infty \frac{a_k}{w^k}$, и будем считать, что функция $g(z)$ непрерывно дифференцируема в замкнутой области \bar{D} p раз и ее p -я производная удовлетворяет условию Липшица порядка α , а контур Γ есть гладкая кривая и такова, что функция $\phi(w)$ непрерывно дифференцируема при $|w| \geq 1$ $(p+4)$ раз. При этих условиях для многочленов Фабера имеет место представление ⁽²⁾

$$B_n(z) = g(z) \Phi^n(z) + E_n(z), \quad z \in \bar{D}, \quad (1)$$

$$E_n[\phi(w)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} t^n g[\phi(t)] F(t, w) dt - w^n \sum_{k=1}^\infty \frac{a_k}{w^k}, \quad |w| \geq 1, \quad (2)$$

где функция $F(t, w)$ непрерывно дифференцируема по t в замкнутой области $|t| \geq 1$ $(p+1)$ раз при $|w| \geq 1$. Из формул (1) и (2) следует асимптотическая формула ⁽²⁾

$$B_n(z) = g(z) \Phi^n(z) \left[1 + O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right) \right], \quad z \in \bar{D}. \quad (3)$$

Нетрудно показать, что вытекающее из (2) неравенство $E_n(z) = O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right)$ и тем самым асимптотическая формула (3) являются точными, т. е. не могут быть усилены без усиления дифференциальных свойств функций $g(z)$ и $F(t, w)$. Так, например, если область G есть единичный круг, то $F(t, w) \equiv 0$, и из неравенства $E_n(z) = -z^n \sum_{k=1}^\infty \frac{a_k}{z^k} = O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right)$

на основании обратных теорем о порядке наилучшего приближения ⁽¹⁾ найдем, что функция $g(z)$ непрерывно дифференцируема p раз в области $|z| \geq 1$. В общем случае из неравенства $E_n(z) = O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right)$, эквивалентного формуле (3), также следует, что функции $g[\psi(t)]$ и $F(t, \omega)$ непрерывно дифференцируемы $(p-1)$ раз в замкнутой области $|t| \geq 1$.

Далее, для многочленов $\{P_n(z)\}$, ортонормированных по контуру Γ с весом $n(z)$, удовлетворяющим условию $n(z)|g(z)|^2 = |\Phi'(z)|$, имеет место формула ⁽²⁾

$$P_n(z) = g(z) \Phi^n(z) \left[1 + O\left(\frac{V_n}{n^{p+\alpha}}\right) \right], \quad z \in \bar{D}. \quad (4)$$

Аналогичные формулы имеют место для многочленов Чебышева и для многочленов, ортогональных по площади. Рассмотрим вопрос о точности всех формул типа (4).

В формулах (3), (4) можно считать, что многочлены $B_n(z)$ и $P_n(z)$ являются асимптотическим приближением величины $g(z) \Phi^n(z)$, и естественно поставить вопрос о наилучшем асимптотическом приближении этой величины в замкнутой области \bar{D} с помощью многочленов степени n . Иначе говоря, требуется в формуле

$$F_n(z) = \sum_{k=0}^n \alpha_k B_k(z) = g(z) \Phi^n(z) [1 + \delta_n(z)], \quad z \in \bar{D}, \quad (5)$$

справедливой для любого многочлена $F_n(z)$, выбрать числа $\{\alpha_k\}_0^n$ так, чтобы максимум величины $|\delta_n(z)|$ был наименьшим по сравнению с другими многочленами степени n . При этом, если на остаточный член $\delta_n(z)$ наложить условие $\delta_n(\infty) = 0$, то старший коэффициент многочлена $F_n(z)$ должен быть равен $a_0 \gamma^n$, в противном случае все коэффициенты многочлена $F_n(z)$ изменяются. Эти два случая аналогичны, мы рассмотрим второй случай.

Прежде всего заметим, что если Γ — жорданова кривая, а функция $g(z)$ непрерывна в \bar{D} , то существование и единственность многочлена наилучшего асимптотического приближения, который мы обозначим через $\Gamma_n(z)$, очевидны, ибо, разрешая равенство (5) относительно $\delta_n(z)$, найдем, что речь идет о наилучшем приближении функции $g(z) \Phi^n(z)$ многочленами степени n с весом $\frac{1}{|g(z)|}$.

Теорема 1. Если функция $g(z)$ непрерывно дифференцируема в замкнутой области \bar{D} p раз и p -я производная удовлетворяет условию Липшица порядка α , а контур Γ есть гладкая кривая и такова, что функция $\psi(\omega)$ непрерывно дифференцируема $(p+4)$ раз в замкнутой области $|\omega| \geq 1$, то для многочлена наилучшего асимптотического приближения имеет место формула

$$\Gamma_n(z) = g(z) \Phi^n(z) \left[1 + O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right) \right], \quad z \in \bar{D}. \quad (6)$$

Доказательство. Обозначая через $s_n(\omega)$ частичную сумму ряда Тейлора функции $g[\psi(\omega)]$ и подставляя в формулу (5) соотношения (1) и (2), получим, учитывая, что $F(\infty, \omega) \equiv 0$ ⁽²⁾:

$$\begin{aligned} F_n[\psi(\omega)] &= \sum_{k=0}^n \alpha_k \omega^k s_k(\omega) + \sum_{k=0}^n \alpha_k \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} t^k g[\psi(t)] F(t, \omega) dt = \\ &= \sum_{k=0}^n \alpha_k \omega^k s_k(\omega) + \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} \left[\sum_{k=0}^n \alpha_k t^k s_k(t) \right] F(t, \omega) dt. \end{aligned}$$

Далее, так как $\{\alpha_k\}$ произвольны, то первая сумма есть произвольный многочлен степени n , и, следовательно, эту сумму можно записать в виде $w^n Q_n(w)$, что $Q_n(w)$ есть многочлен по неположительным степеням w . Подставляя в предыдущую формулу, получим

$$\begin{aligned} F_n[\psi(w)] &= w^n Q_n(w) + \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} t^n Q_n(t) F(t, w) dt = \\ &= w^n g[\psi(w)] + w^n \{O_n(w) - g[\psi(w)]\} + \\ &+ \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} t^n \{Q_n(t) - g[\psi(t)]\} F(t, w) dt + \frac{1}{2\pi i} \int_{|t|=1} t^n g[\psi(t)] F(t, w) dt. \end{aligned}$$

Предположим теперь, что числа $\{\alpha_k\}$ выбраны так, что многочлен $Q_n(w)$ есть многочлен наилучшего равномерного приближения функции $g[\psi(w)]$, и тогда, используя прямые теоремы о порядке наилучшего приближения ⁽¹⁾, получим

$$F_n[\psi(w)] = w^n g[\psi(w)] + O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right), \quad |w| \geq 1,$$

и теорема 1 доказана. Аналогично доказывается следующая теорема.

Теорема 2. Если функция $g(z)$ является аналитической в замкнутой области \bar{D} , а контур Γ есть правильная аналитическая кривая, то существует такое число $0 < q < 1$, что имеет место формула

$$\Gamma_n(z) = g(z) \Phi^n(z) [1 + O(q^n)], \quad z \in \bar{D}. \quad (7)$$

Заметим, что при условиях теоремы 2 в формулах (3) и (4) остаточный член тоже убывает со скоростью геометрической прогрессии.

Теорема 3. При условиях теоремы 1 для всякого замкнутого множества F из области G существует такая постоянная $c_1(F)$, что при всех n и при всех $z \in F$ выполняется неравенство

$$|\Gamma_n(z)| \leq \frac{c_1(F)}{n^{p+\alpha}}, \quad z \in F \subset G. \quad (8)$$

В самом деле, используя формулу Коши, а также формулы (1) и (6) для $z \in F$, получим $\Gamma_n(z) - B_n(z) = O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right)$, и так как для $B_n(z)$ неравенство, аналогичное (8), имеет место, то теорема 3 доказана.

Аналогично при условиях теоремы 2 равномерно внутри области G выполняется неравенство

$$|\Gamma_n(z)| \leq c_2(F) q^n, \quad z \in F \subset G.$$

Старший коэффициент многочлена $\Gamma_n(z)$ есть $\alpha_n a_0 \gamma^n$, и, следовательно, имеем при условиях теоремы 1 асимптотику $a_0 \gamma^n \left[1 + O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right)\right]$, а при условиях теоремы 2 — асимптотику $a_0 \gamma^n [1 + O(q^n)]$.

Оценка остаточного члена в формулах (6), (7) не может быть улучшена, ибо если, например, Γ есть единичная окружность, то $F(t, w) \equiv 0$, и тогда из (6) следует, что функция $g(z)$ удовлетворяет условиям теоремы 1, т. е. в этом частном случае теорема 1 допускает обращение. В общем случае имеем следующее предложение.

Теорема 4. Если для некоторого контура Γ и некоторой функции $g(z)$ имеет место формула (6), то справедлива и формула (3).

Для доказательства обозначим через $\Gamma_{1+1/n}$ прообраз окружности $|w| = 1 + 1/n$ при отображении $w = \Phi(z)$; замечая, что остаточный член

$\delta_n(z)$ формулы (6) есть аналитическая в области D функция, допускающая оценку $\delta_n(z) = O\left(\frac{1}{n^{p+\alpha}}\right)$, будем иметь для $z \in \Gamma$

$$|\Gamma_n(z) - B_n(z)| = \left| \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_{1+1/n}} \frac{g(\zeta) \Phi^n(z) \delta_n(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta \right| \leq \frac{c_3}{n^{p+\alpha}} \int_{\Gamma_{1+1/n}} \frac{|d\zeta|}{|\zeta - z|}.$$

Последний интеграл, как известно ⁽¹⁾, имеет порядок $\ln n$. Следовательно, имеем при $z \in \Gamma$

$$\Gamma_n(z) = B_n(z) + O\left(\frac{\ln n}{n^{p+\alpha}}\right).$$

Подставляя в левую часть формулу (6), получим утверждение теоремы 4. Так как из (3) следуют дифференциальные свойства функций $g(z)$ и $F(t, w)$, то теорему 4 можно рассматривать как обращение теоремы 1 в общем случае.

Выражаю глубокую благодарность акад. М. А. Лаврентьеву.

Уральский педагогический институт
им. А. С. Пушкина

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Мергелян, Усп. матем. наук, 7, в. 2 (48), 31 (1952). ² П. К. Суе-
тин, ДАН, 114, № 3, 498 (1957).

А. А. ТЕРЕХОВ

О ВПОЛНЕ ДОУПОРЯДОЧИВАЕМЫХ ГРУППАХ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 25 VI 1959)

Группа G будет называться вполне доупорядочиваемой, если каждое линейное упорядочение любой ее подгруппы, в том числе и единичной, продолжаемо до линейного упорядочения всей группы. Для краткости такие группы будем называть V -группы. Изучению их свойств и посвящена настоящая заметка.

§ 1. Так как единичная группа упорядочиваема, то из определения V -группы непосредственно следует, что каждая V -группа линейно упорядочиваема. Очевидно также, что каждая подгруппа V -группы есть V -группа.

Имеет место следующая основная лемма:

Лемма. Пусть A — какой-либо абелев нормальный делитель V -группы G и H — централизатор A в G . Тогда G/H изоморфно некоторой подгруппе мультипликативной группы положительных рациональных чисел*. Если $H \neq G$, то G содержит двухступенную разрешимую не нильпотентную подгруппу.

Доказательство. Пусть $a \in A$, $a \neq 1$, $g \in G$, $b = g^{-1}ag$. Покажем, что a и b будут линейно зависимы в A . Пусть, напротив, a и b линейно независимы и, значит, для любых целых m, n из $a^m b^n = 1$ вытекает $m = 0$, $n = 0$. Рассмотрим подгруппу $C \subseteq A$, порожденную элементами a и b . Поскольку G — V -группа, то A без кручения и подгруппа C есть прямое произведение циклических групп $\{a\}$, $\{b\}$. Упорядочиваем C , полагая $a^m b^n \geq 1$, если 1) $m \geq 0$, $n = 0$ или 2) $m = 0$, $n \leq 0$. По условию леммы это упорядочение можно продолжить до упорядочения всей группы. Но тогда соотношения $a > 1$, $b < 1$ будут противоречить условию $b = g^{-1}ag$.

Итак, для каждого $g \in G$, $a \in A$ найдутся такие целые числа m, n , $mn \neq 0$, что $a^m b^n = 1$. Запишем это соотношение в виде

$$g^{-1}ag = a^r \quad \left(r = r(g) = -\frac{m}{n} \right) \quad (1)$$

и покажем, что рациональное число r не зависит от a .

Пусть, напротив, для некоторого $a_1 \in A$, $a_1 \neq 1$ имеет место равенство

$$g^{-1}a_1g = a_1^s \quad (2)$$

и, например, $s > r$. Элементы a и a_1 должны быть линейно независимы, так как если бы для некоторых целых k, l , $kl \neq 0$, было $a^k = a_1^l$, то отсюда и из (1), (2) получили бы $s = r$.

Рассмотрим подгруппу D , порожденную a и a_1 . Эта подгруппа есть прямое произведение циклических подгрупп $\{a\}$ и $\{a_1\}$. Полагая $a^m a_1^n \geq 1$, если $m - n > 0$, или $m - n = 0$, $n \geq 0$, мы упорядочим D . Это упорядо-

* Это значит, что или $G/H = 1$ или G/H разлагается в прямое произведение бесконечных циклических групп.

ение продолжаем до упорядочения G . Так как теперь $aa_1 > 1$, то $a^{-1}aa_1g = a^ra_1^s > 1$ и, следовательно, $r - s \geq 0$, что противоречит условию $r > r$. Независимость r от a доказана.

Теперь легко проверяется, что отображение $g \rightarrow r(g)$ является гомоморфизмом G в мультипликативную группу положительных рациональных чисел и что ядро H этого гомоморфизма совпадает с централизатором A в G . Тем самым доказано первое утверждение леммы.

Пусть $G \neq H$, $g \in G$, $g \notin H$. Обозначим через B подгруппу, порожденную элементом g и нормальным делителем A . Фактор-группа B/A циклическая, и потому B двухступенная разрешимая. Пусть $a \in A$, $a \neq 1$. Так как $a \notin H$, то $g^{-1}ag = a^r$ ($r > 1$). Простые вычисления показывают, что $[[[a, g], g], \dots, g] = a^{(r-1)^n} \neq 1$, и потому B нильпотентной быть не может.

Теорема 1. *Нильпотентная V -группа G является абелевой.*

Доказательство. Пусть A — максимальный абелев нормальный делитель G . Если G неабелева, то A отличен от центра G . Централизатор H подгруппы A , согласно лемме, не может отличаться от G , так как тогда G не была бы нильпотентной. Но A лежит в центре $H (= G)$ и потому совпадает с центром G . Полученное противоречие доказывает теорему.

Теорема 2. *Разрешимая V -группа G двухступенно разрешима и содержит абелев нормальный делитель A такой, что фактор-группа G/A изоморфна подгруппе мультипликативной группы положительных рациональных чисел.*

Доказательство. Пусть V -группа G разрешима. Рассмотрим абелев максимальный нормальный делитель A группы G и его централизатор H в G . Обозначим центр H через Z . Согласно лемме $A \subseteq Z$. С другой стороны, поскольку Z — характеристическая подгруппа в H , а H — нормальный делитель в G , Z — абелев нормальный делитель в G . Так как A по условию максимальный, то $Z \subseteq A$. Принимая во внимание, что $A \subseteq Z$, получим $A = Z$.

Докажем, что на самом деле A совпадает с H . Пусть $H \neq A$, тогда H/A разрешима как подгруппа разрешимой группы G/A и потому содержит характеристический абелев нормальный делитель $K/A \neq 1$. Но H/A нормальный делитель в G/A , поэтому K/A , ввиду его характеристичности в H/A , будет нормальным делителем в G/A , следовательно, K — нормальный делитель в G , содержащимся в H . С другой стороны, поскольку K/A абелева, $K \neq A$ и A лежит в центре K (так как центр K содержит центр H), подгруппа K будет нильпотентной V -группой; согласно теореме 1 она абелева. Получилось, что K — абелев нормальный делитель в G , $K \neq A$ и $A \subset K$. Это противоречит максимальнойности A в G . Таким образом, $H = A$ и, согласно лемме, G/A изоморфна подгруппе мультипликативной группы положительных рациональных чисел, а G двухступенно разрешима. Теорема доказана.

Теорема 3. *Локально разрешимая V -группа G двухступенно разрешима.*

Действительно, всякая подгруппа группы G , порожденная конечным множеством элементов, будучи разрешимой V -группой, согласно теореме двухступенно разрешима. Отсюда сама группа G двухступенно разрешима.

§ 2. Примером неабелевой V -группы может служить следующая группа. Пусть G — множество пар (a, r) , где a целое, r рациональное. Вводим в G операцию умножения формулой $(a, r)(b, s) = (a + b, ur + s)$, где u — произвольное фиксированное положительное рациональное число. Тогда G превращается, вообще, в неабелеву группу G_u . Легко проверить, что линейное упорядочение каждой подгруппы индуцируется одним из четырех очевидных упорядочений группы G_u и, таким образом, G_u есть V -группа.

§ 3. Исходя из предыдущих результатов, можно показать, что класс V -групп не является аксиоматизируемым в смысле ⁽¹⁾. Однако, применяя методы работы ⁽¹⁾, легко устанавливается, что класс V -групп является квазиуниверсальным, и потому для него имеет место:

Локальная теорема. *Если все подгруппы с конечным числом образующих некоторой группы G являются V -группами, то и G является V -группой.*

§ 4. По аналогии с V -группами можно ввести понятие V -колец, называя кольцо R V -кольцом, если линейное упорядочение каждого подкольца продолжаемо до линейного упорядочения R . Класс V -колец является снова квазиуниверсальным, и для него поэтому также справедлива локальная теорема.

Ивановский государственный
педагогический институт

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Мальцев, Изв. АН СССР, сер. матем., 23, № 3, 313 (1959).

Г. И. ТРУШИН

**λ-СОПРЯЖЕННОСТЬ ТРОЙКИ НАПРАВЛЕНИЙ НА p -МЕРНЫХ
МНОГООБРАЗИЯХ В n -МЕРНОМ ПРОЕКТИВНОМ ПРОСТРАНСТВЕ**

(Представлено академиком И. Г. Петровским 30 VI 1959)

1. Сопряженность двух направлений на многообразии определяется относительно квадратичных асимптотических форм Φ^2 многообразия. Аналогично можно говорить о сопряженности трех направлений относительно кубических асимптотических форм Ψ^λ .

Определение 1. Три касательных направления d_1, d_2, d_3 на поверхности (многообразии) назовем λ -сопряженными, если они обращают в нуль трилинейные формы, присоединенные к кубическим асимптотическим формам:

$$\Psi^\lambda(d_1, d_2, d_3) = \sum_{i, j, k} B_{ijk}^\lambda \omega^i(d_1) \omega^j(d_2) \omega^k(d_3) = 0. \quad (1)$$

Обозначим через q и r число независимых форм Φ^α и Ψ^λ . Для p -мерной поверхности эти числа не могут превышать соответственно $\frac{p(p+1)}{2}$ и $\frac{p(p+1)(p+2)}{6}$.

2. Условие λ -сопряженности трех направлений d_1, d_2, d_3 выражается системой r уравнений (1). Возможна различная постановка задачи. К двум произвольно заданным направлениям d_1 и d_2 можно искать третье направление d_3 такое, чтобы тройка направлений d_1, d_2, d_3 оказалась λ -сопряженной. Здесь неизвестными являются p величин $\omega^1(d_3), \dots, \omega^p(d_3)$, из которых существенными будут только $p-1$. Если число уравнений $r \leq p-1$, то решение всегда существует, причем в случае $r = p-1$ будем иметь единственное решение (если все уравнения окажутся независимыми). При $r > p-1$ решение существует лишь в том случае, если число независимых уравнений не превышает $p-1$. Более общая постановка задачи состоит в установлении на поверхности тройки λ -сопряженных направлений. Теперь число существенных неизвестных величин равно $3(p-1)$. Не вдаваясь в рассмотрение возможных частных случаев, дадим ответ на вопрос, который нас сейчас больше всего интересует: всегда ли на поверхности в данной точке существует тройка λ -сопряженных направлений? Ответ следует дать отрицательный. Не на всякой поверхности существуют λ -сопряженные направления. Например, их нет на поверхности с наибольшим возможным числом $\frac{p(p+1)(p+2)}{6}$ независимых кубических асимптотических форм Ψ^λ .

3. Определение 2. Три семейства линий на p -мерной поверхности назовем λ -сопряженными, если касательные к ним в каждой точке поверхности образуют тройку λ -сопряженных направлений.

Включим линии этих трех семейств в число базисных линий $\omega^1, \dots, \omega^p$, и пусть линии $\omega^1, \omega^2, \omega^3$ будут нашими линиями. Касательные направ-

ления к этим линиям определим системой $\omega^k = \delta_i^k$ ($k = 1, \dots, p$; $i = 1, 2, 3$). Внося эти значения в трилинейные формы (1), присоединенные к кубичным формам Ψ^λ , получим $B_{123}^\lambda = 0$.

Итак, для того чтобы три семейства линий $\omega^i, \omega^j, \omega^k$ на p -мерной поверхности были λ -сопряженными, необходимо и достаточно, чтобы в выражении каждой кубичной формы Ψ^λ отсутствовало слагаемое с произведением $\omega^i \omega^j \omega^k$.

4. Рассмотрим две конгруэнции (зависящие от двух параметров u^1 и u^2 каждая), образованные касательными к линиям u^1 и u^2 на p -мерной поверхности. Каждая из этих конгруэнций в точке M поверхности допускает 4-мерное касательное подпространство к многообразию точек луча конгруэнции. Эти два подпространства пересекаются по 3-мерному подпространству $P_3^{(12)}$.

Геометрический смысл λ -сопряженности вытекает из следующей теоремы:

Теорема. Для того чтобы 3-мерное пространство $P_3^{(12)}$ при смещении точки касания M по линии u^3 не выходило из 1-го соприкасающегося пространства поверхности, необходимо и достаточно, чтобы линии u^1, u^2, u^3 были λ -сопряженными.

5. **Определение 3.** p -Мерной λ -сопряженной системой назовем такую p -мерную поверхность, на которой существует неособая сеть из p семейств линий, каждая тройка которых λ -сопряжена. Эту неособую сеть из p семейств линий будем называть λ -сопряженной сетью.

Из предыдущего следует, что если в кубичных асимптотических формах p -мерной поверхности отсутствуют слагаемые с произведениями $\omega^i \omega^j \omega^k$ с различными i, j, k , то эта поверхность является p -мерной λ -сопряженной системой с λ -сопряженной сетью из базисных линий.

Кубичные асимптотические формы для λ -сопряженной системы имеют, следовательно, вид

$$\Psi^\lambda = \sum_i B_{iii}^\lambda (\omega^i)^3 + 3 \sum_{i,j} B_{iiij}^\lambda (\omega^i)^2 \omega^j \quad (\text{суммирование по } i, j \text{ сочетаниям}). \quad (2)$$

Наибольшее возможное число независимых форм (2) равно p^2 .

6. **Теорема существования.** Трехмерная λ -сопряженная система существует с произволом 12 функций 3 аргументов.

Теперь $p = 3, q = 6, r = 9, n \geq 18$.

Канонический вид асимптотических форм:

$$\Phi^{(ii)} = (\omega^i)^2, \quad \Phi^{(ij)} = 2\omega^i \omega^j, \quad \Psi^{(iii)} = (\omega^i)^3, \quad \Psi^{(iij)} = 3(\omega^i)^2 \omega^j.$$

Здесь 2- и 3-индексные обозначения $(ii), (ij), \dots$ заменяют α и λ . По формулам

$$\omega_i^\alpha = \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi^\alpha}{\partial \omega^i}, \quad \Psi^\lambda = \sum_\alpha \Phi^\alpha \omega_\alpha^\lambda$$

получаем систему Пфаффа

$$\begin{aligned} \omega_i^\alpha &= 0, & \omega_i^\lambda &= 0, \\ \omega_i^{(ii)} &= \omega^i, & \omega_i^{(it)} &= 0, & \omega_i^{(ij)} &= \omega^j, & \omega_k^{(ij)} &= 0, \\ \omega_{(ii)}^{(iit)} &= \omega^i, & \omega_{(ij)}^{(iit)} &= \omega_{(ij)}^{(iit)} = \omega_{(jk)}^{(iit)} = 0, \\ \omega_{(ii)}^{(iij)} &= \omega^j, & \omega_{(ij)}^{(iij)} &= \omega^i, & \omega_{(ij)}^{(iij)} &= \omega_{(ik)}^{(iij)} = \omega_{(jk)}^{(iij)} = \omega_{(kk)}^{(iij)} = 0, \\ \omega_{(ii)}^\sigma &= 0, & \omega_{(ij)}^\sigma &= 0. \end{aligned}$$

Индексы пробегает следующие значения:

$$\begin{aligned} i, j, k &= 1, 2, 3; & \alpha, (ii), (ij) &= 4, \dots, 9; \\ \lambda, (iii), (iij) &= 10, \dots, 18; & \sigma &= 19, \dots, n. \end{aligned}$$

К системе Пфаффа присоединяем систему из 72 внешних квадратичных уравнений, полученных внешним дифференцированием пфаффовых уравнений. Число характеристических форм в этих уравнениях, не считая форм ω^i и левых частей пфаффовых уравнений, равно $g = 123$.

Число независимых параметров в разложении квадратичных уравнений по лемме Картана определяет произвол наиболее общего интегрального элемента $N = 186$.

Характеры системы Пфаффа: $S_1 = 72$, $S_2 = 39$, $S_3 = 12$.

Число Картана: $Q = S_1 + 2S_2 + 3S_3 = 186$.

Мы получили $Q = N$. Следовательно, система Пфаффа в инволюции. Решение существует с произволом $S_3 = 12$ функций 3 аргументов ^(1,2).

7. Трехмерная λ -сопряженная система вообще не расслаивается по линиям λ -сопряженной сети. Расслаиваемость будет иметь место, если каждое из уравнений $\omega^i = 0$ будет вполне интегрируемым, для чего достаточно (но не необходимо) потребовать $\omega_k^i = 0$. Присоединяя это уравнение к нашей системе Пфаффа, мы приходим к теореме:

Теорема. Трехмерная λ -сопряженная система, у которой λ -сопряженные направления при любом смещении не вращаются в касательной плоскости, расслаивается на однопараметрическое семейство двумерных поверхностей по линиям λ -сопряженной сети. Такое многообразие существует с произволом 9 функций 3 аргументов.

Московский государственный
педагогический институт им. В. П. Потемкина

Поступило
26 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. П. Фиников, Метод внешних форм Картана, М., 1948. ² E. Cartan, Bull. Soc. math. France, 47, 125 (1919); 48, 132 (1920).

Г. Ц. ТУМАРКИН

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПРОИЗВЕДЕНИЙ БЛЯШКЕ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 25 VI 1959)

Произведения Бляшке играют важную роль при рассмотрении различных вопросов теории функций. В этой заметке мы приведем критерии, позволяющие судить о свойствах предельной функции $\mathfrak{B}(z)$ для равномерно сходящейся внутри круга $|z| < 1$ последовательности произведений Бляшке * $\{b_k(z)\}$, $b_k(z) = \prod_{j=1}^{\infty} \frac{\alpha_{kj} - z}{1 - \bar{\alpha}_{kj} z} \frac{|\alpha_{kj}|}{\alpha_{kj}}$ непосредственно по расположению нулей $\{\alpha_{kj}\}$ функций $b_k(z)$.

Легко установить критерий: для равенства $\mathfrak{B}(z) \equiv 0$ ($\mathfrak{B}(z) = \lim_{k \rightarrow \infty} b_k(z)$) необходимо и достаточно, чтобы $\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|) = \infty$. В связи с этим мы здесь рассматриваем случай, когда $\mathfrak{B}(z) \not\equiv 0$, и поэтому $\overline{\lim}_{k \rightarrow \infty} \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|) < \infty$.

Остановимся сначала на условиях, при которых предельная функция $\mathfrak{B}(z)$ будет сама являться произведением Бляшке.

Теорема 1. *Для того чтобы предельная функция $\mathfrak{B}(z)$ равномерно сходящейся внутри круга $|z| < 1$ последовательности произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$ являлась снова произведением Бляшке, необходимо и достаточно, чтобы:*

1) *во всяком круге $|z| < r$, $0 < r < 1$, число нулей функций $b_k(z)$ было равномерно ограничено;*

2) *для любого $\varepsilon > 0$ нашлось такое $R = R(\varepsilon)$, $0 < R < 1$, что при всех k , $k = 1, 2, \dots$, $\sum_{|\alpha_{kj}| > R} (1 - |\alpha_{kj}|) < \varepsilon$, где суммирование ведется по всем нулям $b_k(z)$ с модулями $> R$.*

В приводимой далее теореме показывается возможность сведения исследования общего случая $\mathfrak{B}(z)$ к рассмотрению случаев, когда предельная функция есть произведение Бляшке и когда она не обращается в нуль в $|z| < 1$.

Теорема 2. *Пусть последовательность произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$ равномерно сходится внутри $|z| < 1$ к функции $\mathfrak{B}(z) = b(z) \tilde{\mathfrak{B}}(z)$, где $b(z)$ — произведение Бляшке для α_j — нулей $\mathfrak{B}(z)$, а $\tilde{\mathfrak{B}}(z) \not\equiv \text{const}$. Тогда, если представить $b_k(z)$ в виде*

$$b_k(z) = \prod_{j=1}^{j_k} \frac{\alpha_{kj} - z}{1 - \bar{\alpha}_{kj} z} \frac{|\alpha_{kj}|}{\alpha_{kj}} \prod_{j=j_k+1}^{\infty} \frac{\alpha_{kj} - z}{1 - \bar{\alpha}_{kj} z} \frac{|\alpha_{kj}|}{\alpha_{kj}} = b_k^1(z) \tilde{b}_k(z) **,$$

* По поводу свойств произведений Бляшке см., например, (1). Всюду далее для простоты записи рассматривается общий случай, когда число нулей у произведений Бляшке бесконечно, причем считаем, что точка $z = 0$ не является нулем произведения Бляшке.

** Всюду в дальнейшем мы считаем, что множители в произведении Бляшке расположены в порядке убывания модулей их нулей.

де

$$\sum_{j=1}^{j_k-1} (1 - |\alpha_{kj}|) \leq \sum_{j=1}^{\infty} (1 - |\alpha_j|) < \sum_{j=1}^{j_k} (1 - |\alpha_{kj}|) ^*,$$

то последовательность $\{b_k^1(z)\}$ будет равномерно сходиться внутри $|z| < 1$ к $b(z)$, а $\{\tilde{b}_k(z)\}$ к $\tilde{\mathfrak{B}}(z)$.

Остановимся теперь на случае, когда $\mathfrak{B}(z) \neq 0$ в $|z| < 1$.

Теорема 3. Пусть дана равномерно сходящаяся внутри $|z| < 1$ последовательность произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$, причем предельная функция $\mathfrak{B}(z) \neq 0$ при $|z| < 1$. Тогда, если взять вместо каждой функции $b_k(z)$ функцию $m_k(z)$ вида

$$m_k(z) = \exp \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\theta} + z}{e^{i\theta} - z} d\phi_k(\theta) ^{**}, \quad (1)$$

где $\phi_k(\theta)$ является функцией скачков, определяемой формулой

$$\phi_k(\theta) = -\pi \sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq \theta} (1 - |\alpha_{kj}|^2) ^{***}, \quad (2)$$

то $\{m_k(z)\}$ будет, как и $\{b_k(z)\}$, равномерно сходиться внутри $|z| < 1$ к $\mathfrak{B}(z)$.

В дальнейшем, имея функцию ограниченной вариации $\phi(\theta)$, мы, добавляя к ней соответствующую константу и изменяя, если понадобится, ее значения в точках разрыва, будем нормировать ее так, чтобы после нормирования $\phi^*(\theta)$ удовлетворяла условиям

$$\int_0^{2\pi} \phi^*(\theta) d\theta = 0, \quad \phi^*(\theta) = \frac{\phi^*(\theta - 0) + \phi^*(\theta + 0)}{2}, \quad (3)$$

$$\phi^*(0) + \phi^*(2\pi) = \phi^*(+0) + \phi^*(2\pi - 0).$$

Но легко установить, опираясь на результаты Г. М. Фихтенгольца^(2,3), что равномерная сходимость внутри $|z| < 1$ функций $\{m_k(z)\}$ с невозрастающими нормированными $\phi_k^*(\theta)$ к $\mathfrak{B}(z)$ вида

$$\mathfrak{B}(z) = \exp \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\theta} + z}{e^{i\theta} - z} d\phi^*(\theta) ^{****} \quad (4)$$

имеет место тогда и только тогда, когда последовательность $\{\phi_k^*(\theta)\}$ сходится на $(0, 2\pi)$ всюду за исключением, быть может, счетного числа точек и существует $\lim_{k \rightarrow \infty} [\phi_k^*(2\pi) - \phi_k^*(0)]$. При этом $\phi^*(\theta) = \lim_{k \rightarrow \infty} \phi_k^*(\theta)$ во

всех точках непрерывности $\phi^*(\theta)$. Сопоставляя эти результаты, получаем необходимое и достаточное условие равномерной сходимости внутри $|z| < 1$ последовательности произведений Бляшке к функции $\mathfrak{B}(z) \neq 0$. Это условие заключается в существовании конечного предела

$\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_j (1 - |\alpha_{kj}|^2)$ и сходимости при всех θ , $0 \leq \theta \leq 2\pi$, за возможным

исключением счетного множества точек, последовательности функций

* Доказывается, что при всех достаточно больших k такие j_k существуют.

** При выполнении (2) функции $m_k(z)$, как и $b_k(z)$, обладают свойством:

$m_k(z) < 1$ при $|z| < 1$ и $|m_k(e^{i\theta})| = 1$ почти всюду на $|z| = 1$, но, в отличие от $b_k(z)$, $m_k(z) \neq 0$ в $|z| < 1$.

*** Любая аналитическая в $|z| < 1$ функция $\mathfrak{B}(z) \neq 0$ с $|\mathfrak{B}(z)| < 1$ представима формулой (4) с невозрастающей $\phi^*(\theta)$.

**** Всюду в дальнейшем выбираются значения $\arg \alpha$ в пределах $0 < \arg \alpha \leq 2\pi$.

$\{\psi_k^*(\theta)\}$, получающихся нормированием функций $\phi_k(\theta)$, определяемых распределением нулей $\{\alpha_{kj}\}$ функций $b_k(z)$ по формуле (2)*.

С помощью приведенных выше результатов удастся исследовать и общий случай.

Теорема 4. Для равномерной сходимости внутри $|z| < 1$ последовательности произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$ с нулями в точках $\{\alpha_{kj}\}$ к функции $\mathfrak{B}(z) \neq 0$ необходимо и достаточно, чтобы:

1) в сколь угодно малой окрестности всякой предельной точки α_j множества $\{\alpha_{kj}\}$ оказалось с некоторого номера одно и то же число нулей n_j функций α_{kj} , причем $\sum n_j(1 - |\alpha_j|) < \infty$ **;

2) выражение $\sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq 2\pi} (1 - |\alpha_{kj}|^2)$ имело при $k \rightarrow \infty$ конечный предел;

3) существовал для всех θ за возможным исключением счетного их числа предел последовательности функций $\{\psi_k^*(\theta)\}$, получающихся нормированием (см. (3)) функций $\{\phi_k(\theta)\}$, определенных в (2).

При выполнении условий теоремы предельная функция $\mathfrak{B}(z)$ последовательности $\{b_k(z)\}$ определяется формулой

$$\mathfrak{B}(z) = \prod \frac{\alpha_j - z}{1 - z\bar{\alpha}_j} \frac{|\alpha_j|}{\alpha_j} \exp \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{e^{i\theta} + z}{e^{i\theta} - z} d\psi^*(\theta), \quad (5)$$

где

$$\psi^*(\theta) = \pi \sum_{0 < \arg \alpha_{kj} \leq \theta} (1 - |\alpha_j|^2) - \lim_{k \rightarrow \infty} \psi_k^*(\theta).$$

Теорема 4, устанавливающая в явном виде связь между функцией $\psi(\theta)$, фигурирующей в параметрическом представлении (4) предельной функции $\mathfrak{B}(z)$, и нулями α_{kj} функций $b_k(z)$ позволяет, в частности, вывести условия для нулей последовательности $\{b_k(z)\}$, при которых $\mathfrak{B}(z)$ имеет тот или иной специальный вид. Так например, сходимость по мере на некотором множестве E граничных значений $\{b_k(e^{i\theta})\}$ последовательности произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$, как это следует из одной нашей теоремы (4), возможна тогда и только тогда, когда почти всюду на E $|\mathfrak{B}(e^{i\theta})| = 1$. В связи с этим встает задача получения простых критериев, позволяющих по расположению нулей функций $\{b_k(z)\}$ заключать, что $|\mathfrak{B}(e^{i\theta})| = 1$ почти всюду на некотором множестве E или, что часто встречается, на всей окружности $|z| = 1$. Это делается в следующей теореме.

Теорема 5. Пусть дана равномерно сходящаяся внутри $|z| < 1$ последовательность произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$, причем $\mathfrak{B}(z) = \lim_{k \rightarrow \infty} b_k(z) \neq 0$.

Тогда для того, чтобы почти всюду на E имело место равенство $|\mathfrak{B}(e^{i\theta})| = 1$ (и в силу этого сходилась бы по мере последовательность $\{b_k(e^{i\theta})\}$), необходимо и достаточно, чтобы для любых заданных чисел $\epsilon > 0$ и $\delta > 0$

нашлась конечная система интервалов $\Delta = \sum_{i=1}^n \Delta_i$ и число $K = K(\epsilon, \delta)$, удовлетворяющие условиям:

1) множества E и Δ отличаются на множества меры меньшей, чем δ ;

* Кроме этого также требуется выполнение очевидного условия; в любом круге $|z| < r$, $0 < r < 1$, функции $b_k(z)$ не имеют нулей, начиная с некоторого номера.

** Сходимость ряда $\sum n_j(1 - |\alpha_j|)$ можно заранее не предполагать: она автоматически получается при выполнении других условий теоремы.

2) при всех $k > K \sum_{\arg \alpha_{kj} \in \Delta} (1 - |\alpha_{kj}|) < \varepsilon$.

В случае, когда множество E совпадает со всей окружностью, это означает, что основная масса нулей функций $b_k(z)$ (в указанном смысле) с ростом k должна попадать в конечное число секторов круга $|z| < 1$ со сколь угодно малой суммой площадей.

Подобным образом устанавливаются результаты, позволяющие по расположению нулей $\{b_k(z)\}$ судить о том, входит ли в состав $\mathfrak{B}(z)$ множитель с сингулярной компонентой *. Последнее найдет себе применение в проводимых нами исследованиях по приближениям рациональными дробями с заранее заданными полюсами.

Приведенные результаты позволяют дать исчерпывающее решение следующей проблемы: пусть последовательность произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$ равномерно сходится внутри $|z| < 1$ к функции $\mathfrak{B}(z)$. Возьмем какую-либо аналитическую функцию $\tilde{\mathfrak{B}}(z)$ в $|z| < 1$, удовлетворяющую условию $|\mathfrak{B}(z)| \leq |\tilde{\mathfrak{B}}(z)| \leq 1$ при $|z| < 1$. Спрашивается, можно ли, удаляя из каждого произведения Бляшке некоторые факторы $\frac{\alpha_{kj} - z}{1 - \bar{z}\bar{\alpha}_{kj}} \frac{|\alpha_{kj}|}{\alpha_{kj}}$, получить таким путем последовательность произведений Бляшке $\{\tilde{b}_k(z)\}$, равномерно сходящуюся внутри круга $|z| < 1$ к функции, отличающейся от $\tilde{\mathfrak{B}}(z)$ лишь множителем $e^{i\gamma}$, где γ — действительное число.

Теорема 6. Пусть последовательность произведений Бляшке $\{b_k(z)\}$ равномерно сходится внутри $|z| < 1$ к $\mathfrak{B}(z)$. Тогда, какую бы аналитическую в $|z| < 1$ функцию $\tilde{\mathfrak{B}}(z)$, для которой $|\mathfrak{B}(z)| \leq |\tilde{\mathfrak{B}}(z)| \leq 1$ при $|z| < 1$, ни взять, можно, удаляя из каждого произведения $b_k(z)$ некоторые составляющие его факторы, получить последовательность новых произведений $\{\tilde{b}_k(z)\}$, равномерно сходящуюся внутри $|z| < 1$ к $e^{i\gamma}\tilde{\mathfrak{B}}(z)$, где γ — действительное число.

Московский геологоразведочный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, М.—Л., 1950.
² G. M. Fichtenholz, С. R., 184, 1370 (1927). ³ G. M. Fichtenholz, Fund. Math., 13, 1 (1929). ⁴ Г. Ц. Тумаркин, ДАН, 98, № 5, 739 (1954).

* Т. е. о том, будет ли в представлении (5) $\psi^*(\theta)$ абсолютно непрерывна или нет.

А. А. ФИЛИПОВА

ТЕОРЕМА МИЗЕСА О ПРЕДЕЛЬНОМ ПОВЕДЕНИИ ФУНКЦИОНАЛОВ ОТ ЭМПИРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 27 VI 1959)

Излагаемые результаты представляют собой развитие исследований Мизеса ^(1,2) и др.

Пусть $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \dots$ — последовательность независимых одинаково распределенных величин с функцией распределения $F(x)$. Пусть на некотором выпуклом множестве $\sigma_T = \{V(x)\}$ действительных функций $V(x)$ действительного аргумента x задан функционал $T[V(x)]$.

Следуя Мизесу, введем:

Определение 1. Функционал T называется m раз дифференцируемым в точке $V(x) \in \sigma_T$ относительно множества функций $\tau = \{W(x)\} \subset \sigma_T$, если: 1) существует $\frac{d^p}{dt^p} T[V(x) + t(W(x) - V(x))]$ при любом $t \in [0, 1]$ для $p = 1, 2, \dots, m$ и для любой функции $W(x) \in \tau$; 2) существуют функционалы $T^{(p)}[V(x); y_1, \dots, y_p]$ ($p = 1, 2, \dots, m$), зависящие от $V(x)$ и p действительных параметров y_1, y_2, \dots, y_p такие, что для всякой функции $W(x) \in \tau$ имеет место

$$\begin{aligned} & \left. \frac{d^p}{dt^p} T[V(x) + t(W(x) - V(x))] \right|_{t=0} = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} T^{(p)}[V(x); y_1, \dots, y_p] \prod_{i=1}^p d[W(y_i) - V(y_i)] \end{aligned}$$

($p = 1, 2, \dots, m$).

Функцию $T^{(p)}[V(x); y_1, \dots, y_p]$ мы будем считать в дальнейшем симметричной относительно аргументов y_1, y_2, \dots, y_p , что, очевидно, не ограничивает общности.

Обозначим через $F_n^*(x)$ эмпирическую функцию распределения величин $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$. Положим далее $\tilde{F}_n^{(t)}(x) = F(x) + t(F_n^*(x) - F(x))$.

Определение 2. Функционал T называется мизесовским порядка m в точке $F(x)$, где $F(x)$ — функция распределения, если: 1) существует множество $\tilde{\sigma}_T \subset \sigma_T$ функций действительного аргумента такое, что $P\{\tilde{F}_n^{(t)}(x) \in \tilde{\sigma}_T \text{ для всех } t \in [0, 1]\} \rightarrow 1$, когда $n \rightarrow \infty$; 2) функционал T дифференцируем m раз в точке $F(x)$ относительно множества τ , где множество τ определяется следующим образом: $W(x) \in \tau$ тогда и только тогда, когда $F(x) + t(W(x) - F(x)) \in \tilde{\sigma}_T$ при всех $t \in [0, 1]$;

$$3) P\left\{n^{p/2-\delta} \sup_{t \in [0,1]} \left| \frac{d^p}{dt^p} T[\tilde{F}_n^{(t)}(x)] \right| > \varepsilon\right\} \rightarrow 0, \text{ когда } n \rightarrow \infty$$

при любых $\varepsilon > 0, \delta > 0$ и $p = 1, 2, \dots, m$.

Определение 3. Назовем пространством $L_q^{(m)}(F)$ ($q = 1, 2$), где $F(x)$ — функция распределения, множество функций $\varphi(x_1, \dots, x_m)$ таких, что
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi^q(x_{i_1}, \dots, x_{i_m})| \prod_{l=1}^r dF(x_{j_l}) < \infty, \text{ где}$$

$r = 1, 2, \dots, m$; $j_l = 1, 2, \dots, m$ ($l = 1, \dots, r$); $j_{l_1} \neq j_{l_2}$ при $l_1 \neq l_2$, а каждый из индексов i_k ($k = 1, 2, \dots, m$) принимает одно из значений j_l ($l = 1, 2, \dots, r$).

Теорема 1. Пусть T — мизесовский функционал порядка $m+1$ в точке $F(x)$, где $F(x)$ — функция распределения.

Пусть, далее, $T^{(p)}[F(x); y_1, \dots, y_p] = 0$ тождественно по y_1, y_2, \dots, y_p при $p = 1, 2, \dots, m-1$.

Тогда случайные величины

$$n^{m/2} (T[F_n^*] - T[F]),$$

$$\frac{n^{m/2}}{m!} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} T^{(m)}[F(x); y_1, \dots, y_m] \prod_{i=1}^m d[F_n^*(y_i) - F(y_i)]$$

асимптотически эквивалентны в том смысле, что их разность стремится к 0 по вероятности, когда $n \rightarrow \infty$.

Пусть функционал $T[\tilde{F}_n^{(t)}]$ определяется из соотношения $H(t, T) = 0$, где

$$H(t, T) =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\{x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b, \tilde{F}_n^{(t)}(x_1), \dots, \tilde{F}_n^{(t)}(x_a),$$

$$\tilde{F}_n^{(t)}(y_1), \dots, F_n^{(t)}(y_b), S_1[\tilde{F}_n^{(t)}], \dots, S_l[\tilde{F}_n^{(t)}], T\} \prod_{i=1}^a dG_i(x_i) \prod_{i=1}^b d\tilde{F}_n^{(t)}(y_i).$$

Здесь S_i ($i = 1, \dots, l$) — некоторые функционалы, а $G_i(x_i)$ — монотонно неубывающие функции. Соотношением $H(1, T) = 0$ могут быть заданы известные в статистике оценки параметров по выборке и функционалы, появляющиеся в связи с критериями согласия. Сюда относятся оценки параметров по методу максимума правдоподобия, по методу минимума χ^2 , минимума ω^2 , по методу моментов, а также функционалы, появляющиеся в связи с критериями χ^2 , ω^2 и теми же критериями в случае, когда по выборке оцениваются неизвестные параметры, и некоторые другие функционалы.

Теорема 2. Пусть выполнены следующие условия:

1) существует такое число T_0 , что

$$H(0, T_0) = 0; \quad H'_T(0, T_0) \neq 0;$$

2) функционалы S_i ($i = 1, \dots, l$) являются мизесовскими порядка m в точке $F(x)$;

3) для всех S_1, \dots, S_l, T , принадлежащих некоторой окрестности точки $S_1[F], \dots, S_l[F], T_0$ и для всех $0 \leq u_i \leq 1$ ($i = 1, \dots, a$), $0 \leq v_i \leq 1$ ($i = 1, \dots, b$) производные

$$\frac{\partial^p \varphi(x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b, u_1, \dots, u_a, v_1, \dots, v_b, S_1, \dots, S_l, T)}{\partial u_1^{\mu_1} \dots \partial u_a^{\mu_a} \partial v_1^{\nu_1} \dots \partial v_b^{\nu_b} \partial S_1^{\sigma_1} \dots \partial S_l^{\sigma_l} \partial T^{\tau}}$$

существуют, непрерывны по совокупности аргументов $u_1, \dots, u_a, v_1, \dots, v_b, S_1, \dots, S_l, T$ и по модулю не превосходят функции $f(x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b)$, где

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b) \prod_{i=1}^a dG_i(x_i) \in L_1^{(b)}(F).$$

Здесь $p = 0, 1, \dots, m$, если $m > 1$, и $p = 0, 1, 2$, если $m = 1$, $0 \leq \mu_i \leq p$ ($i = 1, \dots, a$); $0 \leq \nu_i \leq p$ ($i = 1, \dots, b$); $0 \leq \sigma_i \leq p$ ($i = 1, \dots, l$); $0 \leq \tau \leq p$;

$$\sum_{i=1}^b \mu_i + \sum_{i=1}^b \nu_i + \sum_{i=1}^l \sigma_i + \tau = p;$$

4) для всех S_1, \dots, S_l, T , принадлежащих некоторой окрестности точки $S_1[F], \dots, S_l[F], T_0$

$$\left| \frac{\partial^p \varphi(x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b, F(x_1), \dots, F(x_a), F(y_1), \dots, F(y_b), S_1, \dots, S_l, T)}{\partial u_1^{\mu_1} \dots \partial u_a^{\mu_a} \partial v_1^{\nu_1} \dots \partial v_b^{\nu_b} \partial S_1^{\sigma_1} \dots \partial S_l^{\sigma_l} \partial T^{\tau}} \right| \leq g(x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b),$$

где

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} g(x_1, \dots, x_a, y_1, \dots, y_b) \prod_{i=1}^a dG_i(x_i) \in L_2^{(b)}(F).$$

Здесь индексы $p, \mu_i, \nu_i, \sigma_i, \tau$ удовлетворяют тем же условиям, что в пункте 3);

Тогда для всех $t \in [0, 1]$ существует решение уравнения $H(t, T) = 0$, являющееся мизесовским функционалом порядка m в точке $F(x)$, причем $T[F] = T_0$.

Теорема 3. Пусть функционалы T_1, \dots, T_k являются мизесовскими порядка m в точке $F(x)$. Пусть функция $\Phi(T_1, \dots, T_k)$ задана в некоторой окрестности точки $T_1[F], \dots, T_k[F]$ и пусть в этой окрестности существуют и непрерывны производные $\frac{\partial^p \Phi(T_1, \dots, T_k)}{\partial T_1^{\tau_1} \dots \partial T_k^{\tau_k}}$, где $p = 0, 1, \dots$

\dots, m ; $\tau_i = 0, 1, \dots, m$ ($i = 1, \dots, k$), $\sum_{i=1}^k \tau_i = p$. Тогда $\Phi(T_1, \dots, T_k)$ является мизесовским функционалом порядка m в точке $F(x)$.

Пусть $\beta(t)$ — гауссовский процесс, заданный на $[0, 1]$, для которого $M\beta(t) = 0$, $M\beta(s)\beta(t) = s(1-t)$ при $s \leq t$. Кратный стохастический интеграл по условному винеровскому процессу $\beta(t)$ от функции $\psi(t_1, \dots, t_m)$,

обозначаемый $\int_0^1 \dots \int_0^1 \psi(t_1, \dots, t_m) \prod_{i=1}^m d\beta(t_i)$, определяется обычным образом

для класса функций, включающего $L_2^{(m)}(E)$, где $E(x)$ задает равномерное распределение на $[0, 1]$. (В отличие от ⁽³⁾ «диагонали не выкидываются».)

Теорема 4. Пусть $\varphi(x_1, \dots, x_m)$ — симметричная функция и пусть $\varphi(x_1, \dots, x_m) \in L_2^{(m)}(F)$. Тогда существует такая симметричная функция $\psi(t_1, \dots, t_m)$, определенная при $0 \leq t_i \leq 1$ ($i = 1, \dots, m$), что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{P} \left\{ n^{m/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x_1, \dots, x_m) \prod_{i=1}^m d[F_n^*(x_i) - F(x_i)] < z \right\} = \\ = \mathbf{P} \left\{ \int_0^1 \dots \int_0^1 \psi(t_1, \dots, t_m) \prod_{i=1}^m d\beta(t_i) < z \right\} = \mathcal{F}(z)$$

во всех точках непрерывности функции $\mathcal{F}(z)$.

Величина $\int_0^1 \phi(t) d\beta(t)$ распределена нормально.

Теорема 5. Пусть $\phi(x, y)$ — симметричная функция и пусть $(x, y) \in L_2^{(2)}(E)$. Тогда

$$\text{Мехр} \left\{ i\lambda \int_0^1 \int_0^1 \phi(x, y) d\beta(x) d\beta(y) \right\} = [D(2i\lambda)]^{-1/2},$$

где $D(z)$ — детерминант Фредгольма симметричного ядра

$$\tilde{\phi}(x, y) = \phi(x, y) - \int_0^1 \phi(x, t) dt - \int_0^1 \phi(t, y) dt + \int_0^1 \int_0^1 \phi(s, t) ds dt.$$

Изложенные теоремы позволяют получать предельные распределения конкретных функционалов, встречающихся в математической статистике. Так, например, результаты Н. В. Смирнова ⁽⁴⁾, В. Хоффдинга ⁽⁵⁾, Г. Чернова и Е. Леймана ⁽⁶⁾, И. И. Гихмана ⁽⁷⁾, Дж. Блекмана ⁽⁸⁾ и ряд других могут быть вновь получены из теорем настоящей заметки. Отметим, что иной подход к аналогичным задачам, в частности к обоснованию статистических критериев, предложен Н. Н. Ченцовым ⁽⁹⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. v. Mises, Ann. Math. Stat., 18, № 3, 309 (1947). ² R. v. Mises, Rend. Mat. e Appl. Inst. Naz. Mat. Roma, s. V, 11, № 3—4, 374 (1952). ³ Kiyosi Ito, J. Math. Soc. Japan., 3, 157 (1951). ⁴ N. Smirnov, C. R., 202, 449 (1936). ⁵ W. Hoeffding, Ann. Math. Stat., 19, № 3, 293 (1948). ⁶ Н. Чернофф, J. L. Lehman, Ann. Math. Stat., 25, № 3, 579 (1954). ⁷ И. И. Гихман, Наук. зап. Київськ. унів., 13, № 8, 51 (1954). ⁸ J. Blackman, Ann. Math. Stat., 26, № 2, 56 (1955). ⁹ Н. Н. Ченцов, Теор. вероятн. и ее примен., 1, в. 1, 155 (1956).

М. М. ХОЛМЯНСКИЙ

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА НА СЦЕПЛЕНИЕ АРМАТУРЫ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ С БЕТОНОМ В ЦЕНТРАЛЬНО АРМИРОВАННЫХ ПРИЗМАТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 V 1959)

В железобетонных элементах, нагруженных по торцам, перераспределение внешней нагрузки происходит в пределах относительно коротких зон. Это позволяет рассчитывать элементы достаточно большой длины, используя принцип Сан-Венана, без учета характера сцепления. Однако решение ряда задач связано с определением напряжений в зонах перераспределения. К таким задачам относятся: расчет на трещиностойкость, определение необходимой длины заделки арматуры в бетоне, расчет коротких элементов и др. Решение этих частных задач базируется на приведенном ниже общем решении задачи расчета на сцепление.

§ 1. Общее решение

Найдем напряжения и деформации в железобетонном элементе любой длины, загруженном по торцам (рис. 1).

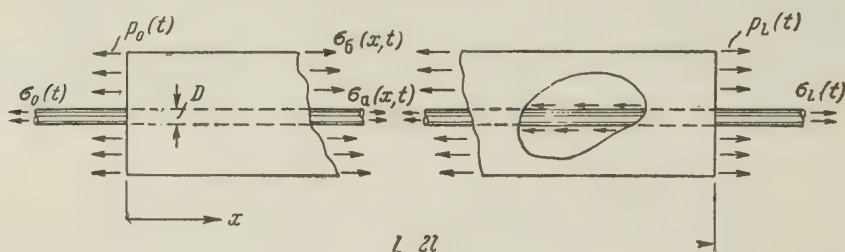


Рис. 1

Пусть F_a , F_b — площади сечения соответственно арматуры и бетона; $F_a/F_b = \mu$; E_a , E_b — модули упругости соответственно арматуры и бетона; $E_a/E_b = n$; t — параметр нагрузки; $\sigma_0(t)$, $\sigma_L(t)$ — напряжения в арматуре на торцах; $p_0(t)$, $p_L(t)$ — напряжение в бетоне на торцах; σ_n — начальные равномерно распределенные по длине напряжения в арматуре. Введем понятия: $\tau_{сц}(x, t)$ — условные касательные напряжения сцепления; $g(x, t)$ — смещения арматуры по отношению к достаточно удаленным от оси элемента волокнам бетона.

Основные предположения и уравнение общей задачи.

1. В предположении, что $\tau_{сц}(x, t)$ пропорциональны $g(x, t)$, решение было получено Гьюоном⁽¹⁾ для случая железобетонных элементов большой длины и В. А. Думанским и А. Ю. Ишлинским⁽²⁾ для аналогичной задачи. Мы предполагаем лишь существование зависимости

$$\tau_{сц}(x, t) = F[g(x, t)]. \quad (1)$$

2. Деформации бетона и арматуры вне пограничного слоя упруги и малы по сравнению с линейными размерами железобетонного элемента.

3. Деформация сечений вне пограничного слоя мала по сравнению со взаимными смещениями бетона и арматуры.

Условия равновесия и деформаций имеют вид

$$\tau_{\text{сц}}(x, t) = -\frac{D}{4} \frac{\partial \sigma_a(x, t)}{\partial x}; \quad (2)$$

$$\sigma_b(x, t) = \mu [\sigma_0(t) - \sigma_a(x, t)] + p_0(t); \quad (3)$$

$$\frac{\partial g(x, t)}{\partial x} = -\{(1 + n\mu) \sigma_a(x, t) - [\sigma_n + n\mu \sigma_0(t) + np_0(t)]\}, \quad (4)$$

откуда следует основное уравнение общей задачи

$$\frac{\partial^2 g(x, t)}{\partial x^2} = \frac{c}{2} F[g(x, t)], \quad (5)$$

$$\text{где } c = \frac{8(1 + n\mu)}{DE_a}.$$

§ 2. Решение частных задач

1. Осевое растяжение усилиями, приложенными к арматуре ($p_0 = p_L = 0$; $\sigma_L = \sigma_0$; $\sigma_n = 0$).

Граничные условия

$$\sigma_a(0, t) = \sigma_0; \quad g(l, t) = 0.$$

Фиксируя t , опуская обозначения аргументов и обозначая $g(0, t) = g_0$, получим

$$x = \int_{g_0}^g \left[\left(\frac{\sigma_0}{E_a} \right)^2 - c \int_{g_0}^g F(\xi) d\xi \right]^{-1/2} dg = \int_{g_0}^g K(\sigma_0, g_0, g) dg; \quad (6)$$

$$l = \int_0^{g_0} K(\sigma_0, g_0, g) dg \quad (7)$$

$$\sigma_a = \frac{1}{1 + n\mu} [n\mu \sigma_0 + E_a K(\sigma_0, g_0, g)]. \quad (8)$$

Выражая из (7) g_0 через σ_0 и l и подставляя в (6), найдем распределение взаимных смещений по длине элемента; подставляя в (8), найдем напряжение в арматуре. Напряжения σ_b и $\tau_{\text{сц}}$ определяются соответственно из (3) и (2).

2. Передача предварительных напряжений на бетон ($p_0 = p_L = 0$, $\sigma_L = \sigma_0$).

Граничные условия

$$\sigma_a(0, t) = \sigma_0 = \sigma_n - \sigma_0^*; \quad g(l, t) = 0.$$

Аналогично предыдущему получим

$$x = \int_{g_0}^g K(\sigma_0^*, g_0, g) dg; \quad (6a)$$

$$l = \int_0^{g_0} K(\sigma_0^*, g_0, g) dg; \quad (7a)$$

$$\sigma_a = \sigma_n - \frac{n\mu}{1 + n\mu} \sigma_0^* - \frac{E_a}{1 + n\mu} \frac{1}{K(\sigma_0^*, g_0, g)}. \quad (8a)$$

3. Выдергивание арматуры из бетона. Принимаем, что элемент разрезан по оси симметрии ($\sigma_a(l, t) = \sigma_0(l, t) = 0$) и, кроме того $p_0 = -\mu\sigma_0$.

Граничные условия

$$\sigma_a(0, t) = \sigma_0; \quad \sigma_a(l, \sigma_0) = 0.$$

Получим:

$$x = \int_g^{g_0} \left[c \int_{g_l}^g F(\xi) d\xi \right]^{-1/2} dg; \quad (66)$$

$$l = \int_{g_l}^g \left[c \int_{g_l}^g F(\xi) d\xi \right]^{-1/2} dg; \quad (76)$$

$$\sigma_a = \frac{E_a}{1 + n\mu} \left[c \int_{g_l}^g F(\xi) d\xi \right]^{1/2}. \quad (86)$$

Параметры g_0 и g_l , исходя из (86), связаны соотношением

$$\sigma_0 = \frac{E_a}{1 + n\mu} \left[c \int_{g_l}^{g_0} F(\xi) d\xi \right]^{1/2}. \quad (9)$$

§ 3. Случай железобетонных элементов большой длины оценка сцепления и определение $F(g)$

В том случае, когда l больше длины участка перераспределения, на некотором протяжении $dg/dx \equiv 0$. Решение при этом упрощается; кроме того могут быть доказаны следующие две теоремы:

Теорема 1. При данной нагрузке и величине начальных напряжений в элементе положение центра тяжести эпюры $\tau_{сц}$ не зависит от вида $F(g)$ ($F(g)$ в дальнейшем именуется законом сцепления) и определяется величиной g_0 .

Теорема 2. Зависимость между g и $\sigma_a + \text{const}$ инвариантна относительно x (3).

Так как объем эпюры $\tau_{сц}$ вполне определяется нагрузкой, то из теоремы 1 следует: длина зоны перераспределения, а следовательно, и качество сцепления при данной нагрузке определяются величиной g_0 .

При помощи легко выполнимых замеров g_0 и σ_0 на торце длинного элемента согласно теореме 2 может быть получена зависимость $g(x, t) = f(\sigma_a(x, t))$, а следовательно, и закон сцепления $F(g)$. Эксперименты приводят к следующей основной для железобетона аналитической форме закона сцепления:

$$\tau_{сц}(x, t) = F[g(x, t)] = A \frac{\ln(1 + \alpha g(x, t))}{1 + \alpha g(x, t)}. \quad (10)$$

§ 4. Трещинообразование при осевом растяжении

1. Из (3) и (8) найдем, полагая $\sigma_0(l) = R_p$, где R_p — прочность бетона на растяжение:

$$\int_0^{g_0} F(g) dg = \frac{R_p(1 + n\mu)}{c\mu E_a^2} \left(2\sigma_0 - \frac{1 + n\mu}{\mu} R_p \right). \quad (11)$$

Соотношение (11) совместно с (7) определяет l_{\min} — минимальное расстояние между трещинами при данной нагрузке (σ_0).

2. Трещинообразование заканчивается при $\sigma_0 = \sigma_{кр}$. Величина $\sigma_{кр}$ определяется как максимальное напряжение, при котором в элементе длиной $2l$ на оси симметрии $\sigma_0 = R_p$. Из условия экстремума получим

$$\int_0^{g_0} \left[1 - c \left(\frac{E_a}{\sigma_{кр}} \right)^2 \int_g^{g_0} F(\xi) d\xi \right]^{-3/2} dg = \frac{2R_p}{cE_a^2} \frac{\sigma_{кр}^2}{\sigma_{кр} - R_p}. \quad (12)$$

Параметр g_0 исключается при помощи (11).

3. Minimum-minimum расстояний между трещинами определяется, исходя из (11) и (7), при $\sigma_0 = \sigma_{кр}$.

4. Так как при всякой нагрузке одинакова вероятность появления трещин на расстояниях l_{min} и $2l_{min}$, то среднее расстояние будет равно $1,5 l_{min}$.

5. Раскрытие трещин δ с некоторым превышением определяется из (11) как $\delta = 2g_0$.

§ 5. Заделка арматуры в бетоне

Постановка задачи: определить при данной нагрузке, приложенной к арматуре, необходимую глубину заделки арматуры в бетоне, или определить прочность σ_0^{max} заделки сцеплением при данной длине заделки l .

На основании (76) и (86) из условия экстремума найдем

$$\frac{1 + n\mu}{E_a} \sigma_0^{max} F(g_0) \int_0^{g_0} \frac{F'(g) dg}{\left[F^2(g) c \int_{gl}^g F(\xi) d\xi \right]^{1/2}} = 1. \quad (13)$$

Соотношение (13) совместно с (76) и (9) определяют искомые зависимости $l_{min} = f_1(\sigma_0)$ или $\sigma_0^{max} = f_2(l)$.

Приведенные решения проверены экспериментально в институте НИИ железобетон на железобетонных образцах с арматурой периодического профиля диаметром 3—5 мм. Распространение решений на другие материалы возможно, по-видимому, только в том случае, если армируемый материал имеет достаточно большую жесткость на сдвиг.

Поступило
12 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Y. Guyon, Béton précontraint, Paris, 1953. ² В. А. Думанский, А. Ю. Ишлинский, ДАН, 84, № 1 (1952). ³ Э. Г. Ратц, М. М. Холмянский, В. М. Кольнер, Бетон и железобетон, № 1 (1958).

А. Г. КУЛИКОВСКИЙ и Г. А. ЛЮБИМОВ

О МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УДАРНЫХ ВОЛНАХ, ИОНИЗУЮЩИХ ГАЗ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 30 VI 1959)

Ниже мы показываем, что в нестационарных задачах с ударными волнами, ионизирующими газ, находящийся в электромагнитном поле, впереди ударной волны может распространяться электромагнитная волна. При этом оказывается ⁽¹⁾, что если за ударной волной известна, например, скорость движения газа (задача о поршне), то граничных условий на ударной волне, выражающих непрерывность касательной составляющей электрического поля, а также потоков вещества, импульса и энергии, недостаточно для одновременного определения интенсивности ударной волны и интенсивности излученной электромагнитной волны. Рассмотрение структуры ударных волн такого типа дает дополнительное соотношение, связывающее величины до и после ударной волны. Это соотношение, а следовательно, изменение всех величин на ударной волне существенным образом зависит от величин отношений диссипативных коэффициентов (вязкости, теплопроводности и магнитной вязкости) друг к другу в переходной зоне.

В задачах обычной газовой динамики можно встретиться также с необходимостью получения дополнительного соотношения на разрыве из рассмотрения структуры разрыва. Примером является задача о медленном горении в газе ^(2, 3).

Будем считать, что электропроводность газа является функцией температуры $\sigma = \sigma(T)$, причем $\sigma = 0$ при $T < T^*$ и $\sigma > 0$ при $T > T^*$. Рассмотрим структуру магнитогиродинамической ударной волны, движущейся по газу, температура которого $T_1 < T^*$. Структура ударных волн, когда проводимость всюду отлична от нуля, рассматривалась ранее в работах ^(4, 5). Ограничимся здесь для простоты случаями, когда отличны от нуля только два диссипативных коэффициента — магнитная вязкость и молекулярная вязкость или магнитная вязкость и теплопроводность, и предположим, что магнитное и электрическое поля взаимно перпендикулярны и параллельны плоскости фронта волны. Уравнения магнитной гидродинамики, описывающие одномерные стационарные движения газа, могут быть записаны в следующем виде: в первом случае

$$\begin{aligned} v_m \frac{dH}{dx} &= Hv - C_1, \\ \mu \frac{dv}{dx} &= \frac{\gamma+1}{2} jv - \gamma \left(J - \frac{H^2}{8\pi} \right) + (\gamma-1) \left(\mathcal{E} - \frac{C_1}{4\pi} H \right) v^{-1}, \\ jcvT &= \frac{1}{2} jv^2 - \left(J - \frac{H^2}{8\pi} \right) v + \left(\mathcal{E} - \frac{C_1}{4\pi} H \right); \end{aligned} \quad (1)$$

во втором случае

$$\begin{aligned} v_m \frac{dH}{dx} &= Hv - C_1, \\ k \frac{dT}{dx} &= -\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} jv^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(J - \frac{H^2}{8\pi} \right) v - \left(\mathcal{E} - \frac{C_1}{4\pi} H \right), \\ jRT &= \left(J - \frac{H^2}{8\pi} \right) v - jv^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $v_m = c^2 / 4\pi\sigma$; $\mu = \nu\rho = (3/4 \eta + \zeta)$, а η и ζ — коэффициенты вязкости; $\chi = c_{pr}R$ — коэффициент теплопроводности; R — газовая постоянная. При получении этих уравнений использовано, что при одномерном стационарном движении газа электрическое поле $E = C_1/c$ (c — скорость света), поток массы j , поток импульса J и поток энергии \mathcal{E} не зависят от координаты x . Газ в уравнениях (1) и (2) считался совершенным. Несовершенство газа не приведет к качественным изменениям в дальнейших выводах.

В области $T > T^*$ на плоскости H, v , где проводимость $\sigma > 0$ ($v_m \neq \infty$), дифференциальные уравнения (1) и (2) определяют систему интегральных кривых (см. рис. 1). В области $T < T^*$ имеем $H = \text{const}$. Ударную волну могут представлять те решения, которые переходят в поступательный поток при $x = \pm \infty$, т. е. решения, в которых все производные стремятся к нулю при $x \rightarrow \pm \infty$. Так как по предположению $T_1 < T^* < T_2$, где T_2 — температура за ударной волной, то на плоскости H, v состоянию при $x = -\infty$ должна соответствовать некоторая точка кривой

$$jv^2 - \frac{2\gamma}{\gamma+1} \left(J - \frac{H^2}{8\pi} \right) v + \frac{2(\gamma-1)}{\gamma+1} \left(\mathcal{E} - \frac{C_1}{4\pi} H \right) = 0, \quad (3)$$

на состоянию при $x = \infty$ соответствует точка, являющаяся пересечением гиперболы $Hv = C_1$ и кривой (3). Таких точек пересечения существует либо 3,

либо одна. В первом случае можно показать, что точка пересечения, соответствующая самому малому значению v , лежит либо в области $v < 0$, либо в области $T < 0$, и потому недостижима. Точка A (рис. 1), которая соответствует самому большому значению v или является единственной, может быть только узлом для систем уравнений (1) и (2), причем интегральные кривые выходят из точки A при увеличении x . Таким образом, потоку при $x = \infty$ может соответствовать только точка B (рис. 1). Для системы (1) точка B является седлом⁽⁵⁾. Если в точке B выполняется неравенство $jv > 1/2 (J - H^2/8\pi)$, то точка B является седлом и для системы (2). При обратном знаке неравенства точка B является узлом и интегральные кривые системы (2) выходят из этой точки при увеличении x . В последнем случае внутри области течения образуется изотермический изомагнитный скачок.

Если из точки B , соответствующей потоку при $x = \infty$, двигаться по одной из двух интегральных кривых в сторону, соответствующую уменьшению x , то интегральная кривая должна достигнуть линии $T = T^*$, так как $T_1 < T^*$. При этом проводимость становится равной нулю и дальнейшее движение происходит при $H = \text{const}$ до тех пор, пока интегральная кривая не подойдет к некоторой точке кривой (3). На последнем участке движение является чисто газодинамическим. Нетрудно убедиться, что для того чтобы прийти таким образом к некоторой точке кривой (3), необходимо выйти из точки B по интегральной кривой, проходящей в области, где

$$dv/dx \leq 0, \quad dT/dx \geq 0, \quad dH/dx \geq 0. \quad (4)$$

Эти неравенства выполняются во время всего движения. Таким образом, газ, двигаясь от $x = -\infty$, сначала испытывает газодинамическое сжатие (которое, однако, не есть завершенная газодинамическая ударная волна), а затем при $T > T^*$ начинает взаимодействовать с магнитным полем и приходит в состояние B .

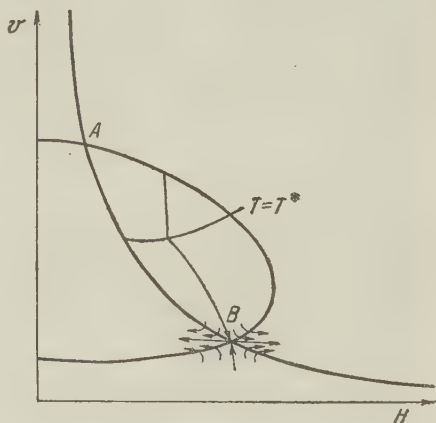


Рис. 1

Изменение магнитного поля в волне $H_2 - H_1$ определяется точкой пересечения интегральной кривой с линией $T = T^*$. Эта точка пересечения зависит не только от характеристик набегающего потока, но и от отношений диссипативных коэффициентов ν_m, ν, χ друг к другу внутри переходной зоны, представляющей ударную волну. Если проинтегрировать уравнения, то можно выразить H_1 через параметры потока при $x = -\infty$, а так как последние однозначно связаны с величинами при $x = \infty$, то

$$H_1 = H_1(E_1, \rho_1, T_1, \nu_1). \quad (5)$$

Это соотношение может служить дополнительным граничным условием при замене непрерывного течения ударной волной. Условие (5) является независимым от условий, выражающих непрерывность потоков массы, импульса и энергии, а также касательной составляющей электрического поля. При распространении магнитогидродинамических ударных волн по непроводящему газу соотношение (5) заменяет известное соотношение

$$H_1 = -\frac{c}{v_1} E_1,$$

которое имеет место, если газ впереди ударной волны является проводящим. Если соотношение (5) не выполнено, то стационарное движение, представляющее ударную волну, невозможно.

Если в переходной зоне один из диссипативных коэффициентов значительно больше остальных, то дополнительное граничное условие (5) можно найти в явном виде.

Пусть в переходной зоне всюду выполняются условия

$$\nu_m \ll \nu, \quad \chi = 0 \quad (6)$$

или

$$\nu_m \ll \chi, \quad \nu = 0. \quad (7)$$

Из равенств (1) и (2) найдем, что при $T = T^*$ скорость газа будет равна: в случае (6)

$$v^* = j^{-1} \left[\left(J - \frac{H_1^2}{8\pi} \right) - \sqrt{\left(J - \frac{H_1^2}{8\pi} \right)^2 - 2j \left(\mathcal{E} - \frac{C_1}{4\pi} H - j e_v T^* \right)} \right]; \quad (8)$$

в случае (7)

$$v^* = j^{-1} \left[\frac{1}{2} \left(J - \frac{H_1^2}{8\pi} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(J - \frac{H_1^2}{8\pi} \right)^2 - j^2 R T} \right]. \quad (9)$$

Так как при выполнении условий (6) и (7) интегральные кривые систем (1) и (2), входящие в точку B , проходят при $T = T^*$ сколь угодно близко от гиперболы $Hv = C_1$, то в качестве дополнительного условия можно принять

$$H_1 v^* = c E_1 \quad (\equiv C_1 = H_2 v_2). \quad (10)$$

Заметим, что в случае (7), если в точке B производная $(\partial v / \partial H)_{T=\text{const}} < -C_1 / H^2$, то интегральная кривая, входящая в точку B , все время идет вдоль гиперболы $Hv = C_1$. Если $-C_1 / H^2 < \partial v / \partial H|_{T=\text{const}} < 0$, то интегральная кривая идет вдоль гиперболы $Hv = C_1$ от $T = T^*$ до $T = T_2$, а затем вдоль кривой $T = T_2$ до точки T_2, H_2 . Если $\partial v / \partial H|_{T=\text{const}} > 0$, то интегральная кривая идет от $T = T^*$ до $T = T_2$ вдоль $Hv = C_1$, от T_2 до T_2, H_2 вдоль линии $T = T_2$, состояние же T_2, H_2 переходит в точку B посредством изотермического изомагнитного скачка. В последних двух случаях конечный участок интегральной кривой соответствует изотермическому скачку в магнитной гидродинамике.

Рассмотрим теперь случаи, когда выполняются условия

$$\nu_m \gg \nu, \quad \chi = 0 \quad \text{или} \quad \nu_m \gg \chi, \quad \nu = 0. \quad (11)$$

Скорости v^* , соответствующие $T = T^*$, выражаются так же как и в предыдущем случае, равенствами (8) и (9). При выполнении неравенств (1) интегральные кривые систем (1) и (2), входящие в точку B , идут сначала вблизи кривой (3), а затем вблизи прямой $H = H_2$. Так как разности v^* являются конечными величинами при фиксированных T_1 и T^* , интегральные кривые при усилении неравенств (11) могут проходить сколь угодно близко от кривой (3), то дополнительным граничным условием в этом случае является

$$H_1 = H_2. \quad (12)$$

При этом все остальные величины изменяются, как в газодинамической ударной волне.

Ширина ударных волн определяется наибольшим из диссипативных коэффициентов. Исключение составляет случай (11), когда ширина ударной волны может быть оценена методами обычно газовой динамики.

Рассмотрим теперь при условиях (6), (7) и (11) задачу о поршне. Пусть при $t = 0$ газ, температура которого $T < T^*$, заполняет полупространство $x > 0$. Газ находится в электромагнитном поле, напряженность которого $E_y = E'_0$, $H_z = H'_0$. В момент $t = 0$ плоскость, ограничивающая газ, начинает двигаться с постоянной скоростью U в сторону газа. Если не интересоваться явлениями, происходящими в масштабах, меньших или равных ширине ударной волны, то среду можно считать идеальной. Задача в этом случае будет автомодельной и ее решение будет состоять из электромагнитной и ударной волн, распространяющихся от поршня.

Пусть скорость поршня U такова, что скорость ударной волны равна c . Перейдем к системе координат, связанной с ударной волной. Напряженности начального электрического и магнитного полей в этой системе будут соответственно равны с точностью до членов порядка v_1^2/c^2

$$H_0 = H'_0 - \frac{v_1}{c} E'_0, \quad E_0 = E'_0 - \frac{v_1}{c} H'_0.$$

После прохождения электромагнитной волны напряженности магнитного и электрического полей в этой системе будут связаны соотношением

$$H_1 - E_1 = H_0 - E_0 = \left(1 + \frac{v_1}{c}\right) (H'_0 - E'_0). \quad (13)$$

Из равенств (10) и (13) найдем, что в случаях (6) и (7)

$$H_1 = \frac{1 + v_1/c}{1 - v^*/c} (H_0 - E_0) \approx H_0 - E_0, \quad E_1 = \frac{v^*}{c} H_1. \quad (14)$$

В случае (11) ударная волна является газодинамической, а из равенств (12), (13) и условия $v_2 H_2 = (v_1 - U) H_2 = c E_1$ получим

$$H_1 = \frac{(1 + v_1/c)(H_0 - E_0)}{1 - (v_1 - U)/c} \approx H_0 - E_0, \quad E_1 = \frac{v_1 - U}{c} H_1. \quad (15)$$

Для определения связи v_1 и U в случае (5) и (6) необходимо решить алгебраическую систему уравнений, выражающую непрерывность на ударной волне потоков массы, импульса и энергии, а также электрического поля, причем непосредственно перед ударной волной известны напряженности магнитного и электрического полей.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Куликовский, Г. А. Любимов, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1959).
Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1954.
Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 22, в. 1, 27 (1948). ⁴ W. Marshall, Phys. Rev., 103, 1900 (1956); пер. Пробл. совр. физ., № 7 (1957). ⁵ C. S. S. Ludford, J. Fluid Mech., 5, 1 (1959).

Г. Д. РОЗЕНБЕРГ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ ТЕЧЕНИЯ ВЯЗКО-ПЛАСТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 1 VII 1959)

В настоящей статье излагаются результаты исследования затухания единичных «импульсов давления» в вязко-пластических жидкостях.

Уравнения неуставовившегося течения упругой вязкой жидкости в упругой трубе при неравномерном распределении скоростей по ее сечению и скорости течения, много меньшей скорости звука, имеют вид (1)

$$\left[-\frac{\partial p}{\partial x} = \rho \left(\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\lambda w^2}{8\delta} \right), \quad -\frac{\partial p}{\partial t} = \rho c^2 \frac{\partial w}{\partial x} \right], \quad (1)$$

где p, ρ, w — соответственно давление, плотность и скорость течения жидкости, средние в сечении трубы; c — приведенная скорость звука; δ — гидравлический радиус; λ — коэффициент гидравлического сопротивления (предполагается, что значения λ при установившемся и неуставовившемся течениях одинаковы — гипотеза квазистационарности). Можно показать, что (1) будут справедливы также при тении вязко-пластической жидкости, причем введение гипотезы квазистационарности не является обязательным.

Полагая

$$w = w_0 + \bar{w}, \quad p = p_0 + \bar{p},$$

где w_0, p_0 — стационарные значения скорости и давления, а \bar{w} и \bar{p} — их возмущения, и пренебрегая \bar{w}^2 по сравнению с w_0^2 , можно линеаризовать уравнения (1) и привести их к виду

$$-\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} = \rho \left(\frac{\partial \bar{w}}{\partial t} + 2a\bar{w} \right), \quad -\frac{\partial \bar{p}}{\partial t} = \rho c^2 \frac{\partial \bar{w}}{\partial x}, \quad 2a = \frac{\lambda w_0}{4\delta}. \quad (2)$$

При этом предполагается, что в [рассматриваемом диапазоне скоростей $\lambda = \text{const}$.

Для головных значений волн давления и скорости при линейном и квадратичном законах трения имеем соответственно (1)

$$\bar{p} = \bar{p}_1 e^{-\frac{a}{c} x}; \quad (3)$$

$$\bar{w} = \frac{2w_0 \bar{w}_1 e^{-\frac{\lambda x w_0}{8\delta c}}}{2w_0 - \bar{w}_1 \left(1 - e^{-\frac{\lambda x w_0}{8\delta c}} \right)}, \quad (4)$$

где \bar{w}_1 и \bar{p}_1 — значения возмущений скорости и давления в сечении $x = 0$; a/c — коэффициент затухания при линейном законе трения.

После элементарных преобразований (4) принимает вид

$$\bar{p} = \bar{p}_1 e^{-m(x)x}, \quad (5)$$

где

$$m(x) = \frac{a}{c} + \frac{1}{x} \ln \left[1 - \frac{\bar{p}_1}{2\rho c \omega_0} (1 - e^{-\frac{a}{c}x}) \right] \quad (6)$$

коэффициент затухания при квадратичном законе трения.

Из (6) следует, что

$$m(0) = \frac{a}{c} \left(1 - \frac{\bar{p}_1}{2\rho c \omega_0} \right), \quad m(\infty) = \frac{a}{c},$$

т. е. с ростом x разница между коэффициентами затухания при линейном и квадратичном законах трения уменьшается. Так как при торможении потока $\bar{p}_1 \leq \rho c \omega_0$, то

$$\frac{1}{2} \frac{a}{c} < m(0) \leq \frac{a}{c}.$$

Экспериментальное исследование затухания импульсов давления было предпринято с целью проверки справедливости гипотезы квазистационарности и допустимости линеаризации уравнений (1).

Экспериментальная установка (см. рис. 1) была смонтирована на учебной буровой. При проведении эксперимента производился спуск бурильных труб 1 диаметром 4 1/2" на глубины до 750 м. Соединение бурильных труб с буровым рукавом 2 производилось специальным отводом 3 в их верхней части. Над ротором был смонтирован подающий механизм 4 для ввода во время циркуляции жидкости в полость трубы стальных шаров диаметром 50 мм. В нижней части колонны бурильных труб было установлено обрезиненное сопло 5, а под ним перфорированная труба 6 для сбора шаров. Диаметр цилиндрической части сопла был на 4—6 мм меньше диаметра шаров. Благодаря этому при продавливании каждого шара потоком жидкости через сопло возникал импульс давления, регистрировавшийся при помощи тензодатчика 7 и тензоусилителя УТ-4 на осциллографе МПО-2. Измерение расхода жидкости производилось объемным способом; производительность поршневого насоса составляла 25 л/сек.

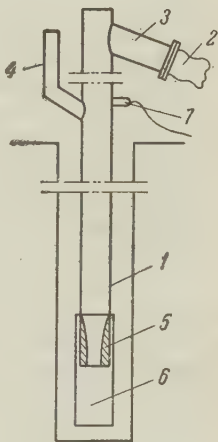


Рис. 1

Определение коэффициента затухания по результатам эксперимента производилось на основании следующих соображений. При спуске сопла на глубину l_i головное значение волны давления, регистрируемое на осциллографе, равно \bar{p}_i , а при спуске на глубину l_j равно \bar{p}_j . Так как головное значение возмущения давления у сопла в обоих случаях одинаково, то, принимая \bar{p}_i за начальное значение, получим

$$k_{i,j} = \frac{\ln \bar{p}_i - \ln \bar{p}_j}{l_j - l_i}, \quad (7)$$

где $k_{i,j}$ — коэффициент затухания на длине $l_j - l_i$.

Все опыты на каждой глубине повторялись многократно (~ 100 раз), что позволило провести статистическую обработку результатов эксперимента. В процессе обработки выяснилось, что для всех жидкостей и на всех глубинах имело место соотношение $\sigma_i \approx \eta_i \sqrt{\pi/2}$, где σ_i — средняя квадратическая, η_i — средняя арифметическая ошибка отдельного измерения на данной глубине, т. е. распределение ошибок следовало нормальному закону.

Для сравнения с экспериментом были подсчитаны теоретические значения коэффициентов затухания: для линейного закона трения по формуле

$$k_{\text{л}} = \frac{a}{c} = \frac{\lambda \omega_0}{2cd}, \quad (8)$$

для квадратичного закона трения — по формуле (6), причем x принималось равным максимальной разности глубин, на которых производились измерения для данной жидкости*. Результаты этих расчетов, основные физико-механические свойства исследовавшихся жидкостей и экспериментальные значения коэффициентов затухания, определенные также для максимальной разности глубин, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

	Вода	Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3
Плотность ρ , г/см ³	1,00	1,18	1,22	1,22
Пластическая вязкость η , г/см·сек.	0,0117	0,050	0,109	0,365
Динамическое напряжение сдвига τ , г/см·сек ²	0	34	41	90
$k \cdot 10^4$, м ⁻¹	4,83(1±0,058)	5,89(1±0,039)	7,34(1±0,049)	8,76(1±0,039)
$k/k_{\text{л}}$	0,942	1,18	1,47	1,60
k/m	1,20	1,33	1,56	1,92

Из таблицы видно, что коэффициент затухания, подсчитанный для линейного закона трения, в отличие от коэффициента, подсчитанного для квадратичного закона, дает для воды вполне удовлетворительное совпадение с экспериментом. Это обстоятельство в совокупности с имевшим место в пределах точности измерений постоянством (для всех жидкостей) коэффициента затухания по длине позволяет утверждать, что линеаризация уравнений (1) вполне допустима.

С другой стороны, из таблицы видно, что как для линейного, так и для квадратичного законов трения по мере роста τ_0 и η расхождение эксперимента с теорией становится все более значительным. Из этого следует, что для воды гипотеза квазистационарности приводит (при линейном законе трения) к хорошему совпадению с экспериментом, а для вязко-пластических жидкостей она неприемлима.

Из (2) следует, что

$$a = f(d, \eta, \tau_0, \rho, \omega_0, \theta), \quad (9)$$

где θ — некоторое характерное для данного нестационарного процесса время. Приводя (9) к безразмерному виду и имея в виду, что для всех экспериментов число Струхала было практически одинаковым, получим

$$k = \frac{a}{c} = \frac{\omega_0}{c} \frac{1}{d} f(\text{Re}, A), \quad (10)$$

где $A = \tau_0 d / \eta \omega_0$. На основании полученных экспериментальных результатов при $0 \leq A \leq 20$ можно (10) представить в виде

$$k = \frac{\omega_0}{2c} \frac{1}{d} (\lambda + 1,53 \cdot 10^{-2} A^{0,925} e^{-0,178A}),$$

где второй член — поправка на нестационарность при течении вязко-пластических жидкостей.

Московский институт
нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. А. Ч ар н ы й, Неустановившееся движение реальной жидкости в трубах, М., 1951. ² Б. И. М и т е л ь м а н, Потери давления в циркуляционной системе буровой установки, М., 1957.

* Величина λ определялась по данным, приведенным в (2).

Член-корреспондент АН СССР Л. Н. СРЕТЕНСКИЙ

ДИФРАКЦИЯ ВОЛН В ЗАДАЧЕ КОШИ — ПУАССОНА

Допустим, что в бесконечно глубокую тяжелую жидкость погружена вертикально полупростокость, край которой также вертикален, и предположим затем, что в начальный момент времени $t = 0$ в некоторой точке A поверхности жидкости образовалось концентрированное начальное возмущение объема S . Мы имеем в виду указать формулы, которые позволяют определить вид поверхности жидкости в любой момент времени и найти тем самым распространение волн, огибающих твердую перегородку.

Эта задача о неустановившейся дифракции волн была предметом кандидатской диссертации Л. А. Бойко ⁽¹⁾, который изучал ее с помощью разложений в бесконечные ряды. Нам кажется, что метод А. Зоммерфельда ⁽²⁾, которым мы здесь пользуемся, дает более совершенное и простое решение задачи, чем метод бесконечных рядов.

Будем определять положение частицы жидкости тремя цилиндрическими координатами θ, r, z , отсчитывая угол θ от линии пересечения погруженной плоскости с невозмущенным уровнем жидкости $z = 0$. Обозначим через R расстояние от произвольной точки $M(\theta, r)$ поверхности жидкости до места начального подъема жидкости в точке $A(\alpha, r')$; мы имеем

$$R^2 = 2rr'[\mu^2 - \cos(\alpha - \theta)], \quad \text{где } \mu^2 = \frac{r^2 + r'^2}{2rr'} > 1.$$

Если бы перегородки не было, то потенциал скоростей $\varphi(\theta, r, z, t)$ определялся бы известной формулой задачи Коши — Пуассона

$$\varphi(\theta, r, z, t) = \frac{gS}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\sin \sigma t}{\sigma} e^{kz} J_0(kR) k dk, \quad (1)$$

в которой $\sigma^2 = gk$.

Применяя методы Зоммерфельда в теории дифракции световых волн, можно показать, что и рассматриваемая нами задача гидродинамики волн будет решаться формулой (1), но при замене в ней функции Бесселя $J_0(kR)$ некоторой функцией $\Psi(\theta, r, k)$, определяемой формулами

$$\Psi(\theta, r, k) = \begin{cases} V(\theta, r, k) + J_0(kR) + J_0(k\bar{R}) & \text{для } 0 < \theta < \pi - \alpha; \\ V(\theta, r, k) + J_0(kR) & \text{для } \pi - \alpha < \theta < \pi + \alpha; \\ V(\theta, r, k) & \text{для } \pi + \alpha < \theta < 3\pi - \alpha, \end{cases}$$

где $\bar{R}^2 = 2rr'[\mu^2 - \cos(\alpha + \theta)]$ и функция $V(\theta, r, k)$ дается интегралом

$$V(\theta, r, k) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{e^{1/2(\alpha-\theta)i} e^{1/2\eta} + e^{-1/2(\alpha-\theta)i} e^{-1/2\eta}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{e^{1/2(\alpha+\theta)i} e^{-1/2\eta} + e^{-1/2(\alpha+\theta)i} e^{1/2\eta}} \right] J_0(kR_\eta) d\eta,$$

причем $R_\eta^2 = 2rr'[\mu^2 + \text{ch } \eta]$.

Возвышение $\zeta(\theta, r, t)$ может быть составлено следующим образом: обозначим через ζ_1 и ζ_2 возвышения поверхности жидкости, возникающие от концентрированных начальных возвышений, образовавшихся в точках $A(\alpha, r')$ и $B(2\pi - \alpha, r')$ соответственно, и распадающиеся затем при отсутствии стесняющих преград.

Введем, кроме того, функцию $\zeta_3(\theta, r, t)$, изображающую чисто дифракционное возвышение; оно дается формулой

$$\zeta_3(\theta, r, t) = -\frac{S}{4\pi^2} \int_0^\infty V(\theta, r, k) k \cos \sigma t dk.$$

При этих обозначениях общее возвышение поверхности жидкости будет изображаться системой формул

$$\zeta(\theta, r, t) = \begin{cases} \zeta_3 + \zeta_1 + \zeta_2 & \text{для } 0 < \theta < \pi - \alpha; \\ \zeta_3 + \zeta_1 & \text{для } \pi - \alpha < \theta < \pi + \alpha; \\ \zeta_3 & \text{для } \pi + \alpha < \theta < 3\pi - \alpha. \end{cases}$$

Исследование, проводимое по методу установившихся фаз, дает для ζ_3 следующую асимптотическую формулу, пригодную для больших значений параметра $\omega = gt^2 / \sqrt{2rr'}$ и для значений r , превосходящих некоторое положительное расстояние:

$$\zeta_3(\theta, r, t) = -\frac{S}{2\pi} \sqrt{\frac{gt^2}{\pi}} \frac{\cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\theta}{2} \cos \left[\frac{gt^2}{4(r+r')} - \frac{1}{4}\pi \right]}{\cos \alpha + \cos \theta} \frac{1}{(r+r') \sqrt{rr'}(r+r')}.$$

При вычислениях по этой формуле надо иметь в виду, что угол θ не должен быть близок ни к углу $\pi - \alpha$, ни к углу $\pi + \alpha$.

Таким образом, ординаты поверхности жидкости могут быть составлены из ординат ζ_3 , определяющих чисто дифракционное явление, и из ординат, определяемых возвышениями поверхности жидкости в задаче Коши—Пуассона, когда начальное возвышение сосредоточено в точках $A(\alpha, r')$ и $B(2\pi - \alpha, r')$, причем возвышение, сосредоточенное в точке A , распространяется на угловую область $0 < \theta < \pi + \alpha$, а возвышение, сосредоточенное в точке B , дает волны, распространяющиеся в угловой области $0 < \theta < \pi - \alpha$.

Поступило
29 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. А. Бойко, Уч. зап. МГУ, Механика, в. 24, кн. II, 34 (1938). ² А. Зоммерфельд, Оптика, гл. V, ИЛ, 1953.

Член-корреспондент АН СССР Б. М. ВУЛ

О $p-n$ -ПЕРЕХОДАХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При достаточно низких температурах, когда энергия ионизации примесей в полупроводнике $W_i \ll kT$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне становятся очень малыми по сравнению с концентрацией примесей. Обычно в этих условиях в электронном полупроводнике концентрация электронов $n \ll N_a < N_d$, а в дырочном концентрация дырок $p \ll N_d' < N_a'$, где N_a и N_d — концентрации акцепторной и донорной примеси в электронном, а N_a' и N_d' — соответственно в дырочном полупроводнике. Поэтому при низких температурах можно пренебречь ролью электронов и дырок в формировании объемного заряда $p-n$ -перехода. В этом случае для одномерной задачи при отсутствии вырождения уравнение распределения потенциала в ступенчатом $p-n$ -переходе в безразмерных величинах будет иметь вид

$$\frac{d^2\psi}{d\zeta^2} = -\frac{\nu_d}{1+e^{-\beta+\psi}} + \frac{\nu_a}{1+e^{-\beta-\psi}} \quad \text{при } \zeta \geq 0; \quad (1)$$

$$\frac{d^2\psi}{d\zeta^2} = -\frac{\nu_d'}{1+e^{-\beta+\psi}} + \frac{\nu_a'}{1+e^{-\beta-\psi}} \quad \text{при } \zeta \leq 0. \quad (2)$$

Положим, что $\nu_d > \nu_a$ при $\zeta > 0$ и $\nu_d' < \nu_a'$ при $\zeta < 0$.

За единицу потенциала ψ взята величина kT/q ; за единицу длины ζ — длина Дебая $L_d = \left[\frac{\epsilon kT}{4\pi q^2 n_i} \right]^{1/2}$; за единицу концентраций ν_d, ν_a, ν_d' и ν_a' — собственная концентрация электронов n_i ; ϵ — диэлектрическая проницаемость, q — элементарный заряд.

Постоянная величина $\beta = \frac{g-2W_i}{2kT}$, где g — ширина запрещенной зоны энергий и W_i принята одинаковой для доноров и акцепторов.

Первые члены в правых частях (1) и (2) соответствуют ионизованным донорам, а вторые — акцепторам. В уравнении Шокли эти члены представляют постоянные величины ^(1, 2). В данном случае они сами зависят от распределения потенциала.

Так как $d^2\psi/d\zeta^2 = 0$ при $\zeta \rightarrow \pm\infty$, то из (1) находим, что

$$\frac{\nu_d - \nu_a}{\nu_a} = \frac{\alpha(e^{\psi_d} - e^{-\psi_d})}{1 + \alpha e^{-\psi_d}},$$

где $\alpha = e^{-\beta}$ и ψ_d — значение потенциала ψ при $\zeta \rightarrow \infty$.

Ввиду того что $\alpha \ll 1$ и $\psi_d > 0$, можно принять, что $\frac{\nu_d - \nu_a}{\nu_a} = 2\alpha \operatorname{sh} \psi_d$.

откуда

$$\psi = \ln \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\nu_d - \nu_a}{2\alpha\nu_a} \right)^2} + \frac{\nu_d - \nu_a}{2\alpha\nu_a} \right].$$

Если $\nu_d \gg \nu_a$, то можно считать, что величина потенциала

$$\phi_d = \beta + \ln \frac{\nu_d - \nu_a}{\nu_a}. \quad (3)$$

Аналогично следует, что

$$\phi_a = -\beta - \ln \frac{\nu'_a - \nu'_d}{\nu'_d} \quad (4)$$

при $\zeta \rightarrow -\infty$.

Таким образом, при низких температурах диффузионная или контактная разность потенциалов

$$\phi_d - \phi_a = 2\beta + \ln \frac{(\nu_d - \nu_a)(\nu'_a - \nu'_d)}{\nu_a \nu'_d}. \quad (5)$$

В германии $g = 0,78$ эв, $W_i = 0,01$ эв и $\beta = 1100$ при $T = 4^\circ \text{ К}$. Обычно отношение $\nu_d/\nu_a < 10^4$ и $\nu'_a/\nu'_d < 10^6$, поэтому с большой точностью можно считать, что

$$\begin{aligned} \phi_d &= \beta \quad \text{при } \zeta \rightarrow \infty; \\ \phi_a &= -\beta \quad \text{при } \zeta \rightarrow -\infty; \\ \phi_d - \phi_a &= 2\beta. \end{aligned}$$

Решение уравнения (1) дает

$$\frac{d\phi}{d\zeta} = \left[c - 2\nu_d \ln \frac{e^\psi}{1 + e^{\psi-\beta}} + 2\nu_a \ln (e^{-\beta} + e^\psi) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Константа c определяется из условия, что $d\phi/d\zeta = 0$ при $\zeta \rightarrow \infty$. Подставляя в (6) значение $\phi_d = \beta$ и полагая $d\phi/d\zeta = 0$, находим, что

$$c = 2\nu_d(\beta - \ln 2) - 2\nu_a\beta = 2\beta(\nu_d - \nu_a).$$

Так как обычно $\nu_d \gg \nu_a$, то можно считать, что $c = 2\beta\nu_d$. Подставляя это значение c в (6), имеем, что при $\zeta > 0$

$$\frac{d\phi}{d\zeta} = 2^{1/2} [\nu_d\beta - \nu_d\phi + \nu_d \ln (1 + e^{\psi-\beta}) + \nu_a \ln (e^{-\beta} + e^\psi)]^{1/2} \simeq [2\nu_d(\beta - \phi)]^{1/2}. \quad (7)$$

Аналогично можно найти, что

$$\frac{d\phi}{d\zeta} = [2\nu'_a(\beta + \phi)]^{1/2} \quad \text{при } \zeta < 0. \quad (8)$$

Так как $d\phi/d\zeta$ изменяется непрерывно, то, используя (7) и (8), находим, что

$$\nu_d(\beta - \phi_0) = \nu'_a(\beta + \phi_0),$$

где $\phi_0 = \phi$ при $\zeta = 0$, откуда

$$\phi_0 = \frac{\nu_d - \nu'_a}{\nu'_a + \nu_d} \beta.$$

Обычно $\nu'_a \gg \nu_d$, в этом случае

$$\phi_0 = -\beta. \quad (9)$$

Решая (7) при краевом условии (9), находим, что]

$$\phi(\zeta) = \beta - \left(\sqrt{2\beta} - \sqrt{\frac{\nu_d}{2}\zeta} \right)^2. \quad (10)$$

Таким образом, при $v_a' \gg v_d$ вся разность потенциалов практически приходится на область $\zeta > 0$, и можно считать, что ширина $p-n$ -перехода простирается от $\zeta = 0$ до такого значения $\zeta = \zeta_a$, при котором $\phi = \beta$. Тогда из (10) находим, что

$$\zeta_a = 2 \left(\frac{\beta}{v_d} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Принимая, что $\phi = 0$ при $\zeta = \zeta_0$, находим также из (10), что

$$\zeta_0 = (2 - \sqrt{2}) \left(\frac{\beta}{v_d} \right)^{1/2} \quad (12)$$

В сечении $\zeta = \zeta_0$ концентрации электронов и дырок равны $n = p = n_i$. Переходя к размерным величинам системы CGSE, получаем, что, согласно (5), диффузионная разность потенциалов на переходе

$$U_d = \frac{g - 2W_i}{q} \simeq \frac{g}{q} \quad (13)$$

Если g измерять в электронвольтах, то U_d в вольтах численно равна запрещенной полосе энергий. Согласно (11) ширина $p-n$ -перехода при отсутствии внешнего напряжения

$$h = \frac{(g - 2W_i)^{1/2} \varepsilon^{1/2}}{q (2\pi N_d)^{1/2}} \quad (14)$$

Независимо от распределения объемного заряда дифференциальная емкость $p-n$ -перехода $C_d = \varepsilon F / 4\pi h$, где F — площадь перехода ⁽³⁾. Подставив значения h из (14), находим, что в данном случае

$$C_d = \frac{F}{2} \left(\frac{q \varepsilon N_d}{2\pi U_d} \right)^{1/2} \quad (15)$$

что совпадает со значением величины C_d для ступенчатого $p-n$ -перехода, когда акцепторные и донорные примеси полностью ионизованы. В последнем случае при этом следует учесть зависимость диффузионной разности потенциалов от температуры и влияние инверсионного слоя. Несмотря на то что при низких температурах $kT \ll W_i$, преобладающие примеси в области $p-n$ -перехода почти полностью ионизованы. При $\zeta = 0$ доля ионизованных донорных примесей в электронном германии, как следует из (1), равна $\eta = \frac{1}{1 + e^{-\beta}} \simeq 1$, в то время как вдали от

$p-n$ -перехода $\eta \simeq \frac{N_a}{N_d}$. При этом η может быть очень малой величиной, так как обычно $N_d \gg N_a$.

Исследование емкости $p-n$ -переходов при низких температурах подтверждает данный расчет ⁽⁴⁾.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИЛ, 1953. ² Э. И. Адирович, Ю. С. Рябинкин, К. В. Темко, ЖТФ, 28, 55 (1958). ³ Б. М. Вул, ЖТФ, 25, 3 (1955). ⁴ Б. М. Вул, Э. И. Заварицкая, ЖЭТФ, 38, (в печати).

В. Ф. КАЗАНЦЕВ

ДВИЖЕНИЕ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛ БЬЕРКНЕСА, ВОЗНИКАЮЩИХ В АКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 25 VI 1959)

1. Процесс коагуляции газа в жидкости под действием акустического поля часто наблюдается и имеет большое значение в промышленном применении ультразвука. Однако причина, вызывающая сближение пузырьков газа, до сих пор оставалась невыясненной. В результате исследования ультразвуковой очистки ⁽¹⁾ было установлено наличие сил взаимодействия между пузырьками газа в акустическом поле. По поводу природы сил этого взаимодействия в работе ⁽²⁾ была высказана гипотеза, что оно определяется силами Бьеркнеса, возникающими между двумя пульсирующими телами.

2. Бьеркнесом ⁽³⁾ было показано, что средняя по времени сила взаимодействия между двумя пульсирующими в жидкости сферами прямо пропорциональна плотности жидкости и произведению объемных скоростей обеих сфер на косинус разности фаз их колебаний и обратно пропорциональна квадрату расстояния между центрами сфер:

$$F = \rho \frac{\dot{\Omega}_1 \dot{\Omega}_2}{4\pi l^2} \cos \phi. \quad (1)$$

Объемная скорость пульсирующего пузырька равна произведению его поверхности на ее колебательную скорость $\dot{\Omega} = 4\pi r^2 v$. Скорость же колебания поверхности сферы, пульсирующей под действием акустического давления p с частотой f , зависит от соотношения между частотой возбуждения f и резонансной частотой пузырька $f_{\text{рез}}$, а также от величины его декремента затухания η и дается формулой

$$V = \frac{p}{2\pi f r \rho} \frac{1}{\sqrt{(f_{\text{рез}}^2/f^2 - 1)^2 + \eta^2}}. \quad (2)$$

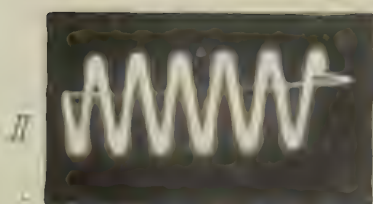
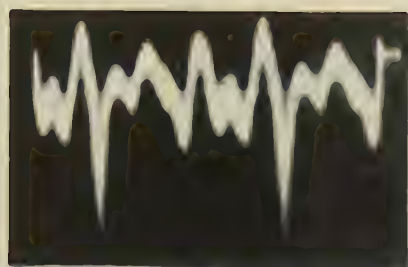
Используя эти соотношения, получим окончательную зависимость сил Бьеркнеса от параметров газовых пузырьков и звукового поля:

$$F = \frac{r_1 r_2}{2\pi \rho} \frac{p^2}{f^2 \sqrt{(f_{1\text{рез}}^2/f^2 - 1)^2 + \eta_1^2} \sqrt{(f_{2\text{рез}}^2/f^2 - 1)^2 + \eta_2^2}} \frac{1}{l^2}, \quad (3)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к первому и второму пузырькам. В случае, если давление звукового поля имеет несколько частотных компонент, необходимо просуммировать действие каждой из компонент в отдельности.

Интегрируя уравнение движения пузырьков газа в идеальной жидкости под действием центральных сил Бьеркнеса, найдем зависимость расстояния между пузырьками от времени и остальных параметров для случая немонхроматического излучения:

$$\frac{\sqrt{l^3}}{C - t} = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \frac{\sqrt{r_1^3 + r_2^3}}{\pi \rho r_1 r_2} \left[\sum_{k=1}^n \frac{p_k^2}{f_k^2} \frac{1}{\sqrt{(f_{1\text{рез}}^2/f_k^2 - 1)^2 + \eta_1^2} \sqrt{(f_{2\text{рез}}^2/f_k^2 - 1)^2 + \eta_2^2}} \right]^{1/2}; \quad (4)$$



а

б

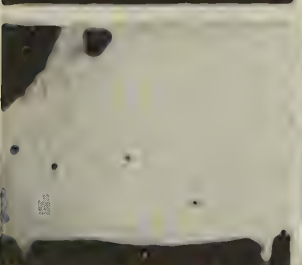
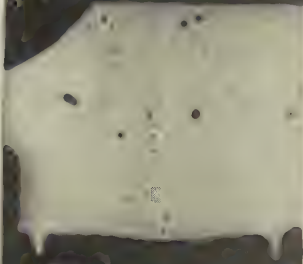
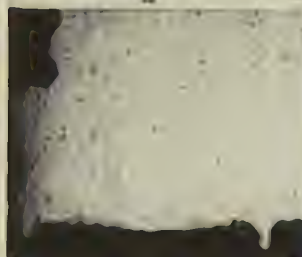


Рис. 2. Осциллограмма звукового давления (пленка 77). Кадры, полученные скоростной киносъемкой: а — процесс объединения мелких пузырьков в более крупные (пленка 76), б — акт коалесценции двух газовых пузырьков в акустическом поле (пленка 77), в — акт коалесценции пузырьков несколько больших размеров (пленка 77)

p_n и f_n — давление и частота каждой компоненты звукового поля; константа C зависит от выбора начала отсчета времени.

3. Экспериментальное исследование взаимодействия газовых пузырьков было проведено методом скоростной киносъемки. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Кювета 1 размером $100 \times 100 \times 50$ мм с боковыми стеклянными стенками была заполнена водой. Газовые пузырьки размером в несколько десятых миллиметра образовывались на торце металлической пластинки 2 при электролизе воды и поднимались вдоль вертикальной стеклянной пластинки, расположенной внутри кюветы. Источником звука служил стержневой магнитострикционный вибратор 3, одним концом погружающий в воду. Работа проводилась при частоте колебаний 10,8 кГц, соответствующей резонансной частоте данного полуволнового вибратора.

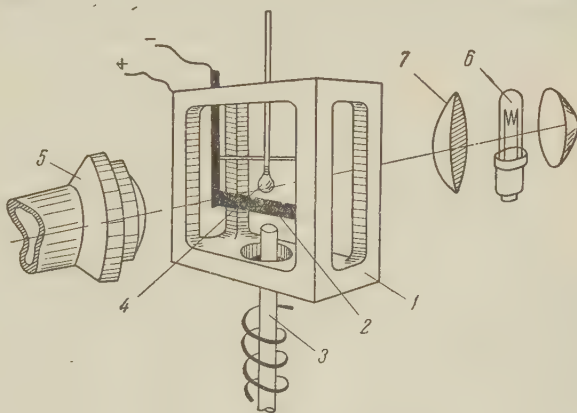


Рис. 1. Схема эксперимента

Для измерения акустического давления был использован сферический приемник 4 из титаната бария диаметром 8 мм с чувствительностью 1 мВ/бар при неравномерности частотной характеристики $\pm 1,5$ дБ в диапазоне частот до 30 кГц. Осциллограмма выходного напряжения с приемника получалась фотографированием с экрана осциллографа ЭО-7.

При возникновении акустического поля газовые пузырьки начинали притягиваться друг к другу. Размеры пузырьков, а также траектория и скорость их движения определялись с помощью съемки высокоскоростной кинокамерой ФП-22 при частоте съемки 5000 кадр/сек. Используя объектив фотоаппарату Ю-11 в качестве насадочной линзы 5 (рис. 1) к киносъемочной камере, мы получили масштаб изображения 1 : 0,4, что позволило измерять радиусы пузырьков с ошибкой 0,02 мм. Съемка проводилась в проходящем свете. Для этого источник света 6 и дополнительная линза 7 располагались сзади объекта по оси съемки.

4. В результате скоростной киносъемки было получено две пленки (76 и 77), которые различались по величине и форме звукового давления в жидкости. Обработка экспериментального материала позволила установить ход процесса в целом и определить характер движения каждой пары приближающихся пузырьков. Оказалось, что коалесценция газовых пузырьков начинается только после включения акустического поля.

На рис. 2а приведены несколько кадров одной из кинопленок (76) с интервалом между кадрами 170 мсек; темный сектор в левом углу — проекция сферического приемника; нижнюю часть кадра занимает пластинка для электролиза, расстояние между двумя вертикальными надрезами на ней равно 6,3 мм. Первый кадр сверху соответствует моменту времени до включения звука; все поле зрения заполнено густой пеленой мелких газовых пузырьков, под действием звука эти пузырьки сливаются в более крупные. Уменьшение концентрации мелких пузырьков и увеличение количества круп-

ных видно на последующих кадрах. Крупные пузырьки размером более 0,5 мм, образовавшиеся в результате слияния мелких, всплывают к поверхности. На четвертом кадре мы видим жидкость, уже почти свободную от газовых пузырьков. Весь процесс длился не более 0,35 сек. При большем значении давления, как это имеет место для пленки 77, процесс происходит интенсивнее, время полной коагуляции в этом случае составляло 0,28 сек.

Процесс коалесценции ускоряется при увеличении радиусов пузырьков; это ускорение наблюдается как при малых, так и при больших звуковых давлениях. Оно происходит вследствие увеличения скорости сближения и радиуса взаимодействия пузырьков газа. Все это можно наблюдать, сравнивая два акта коалесценции пузырьков газа разных диаметров (рис. 26 и 28).

Как следует из формулы (3), силы взаимодействия увеличиваются по мере приближения размеров пузырьков к резонансному размеру одной из

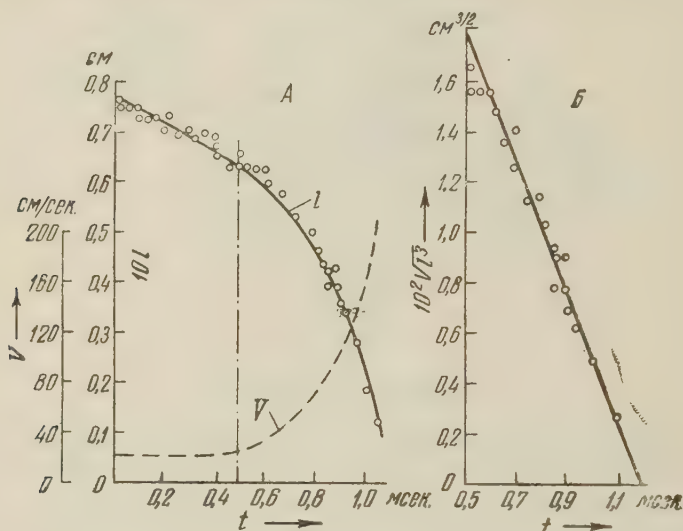


Рис. 3. График зависимости расстояния и скорости сближения пузырьков от времени (пленка 77)

частотных компонент поля (для основной частоты пленки 77 резонансный радиус равен $r_{\text{рез}} = 0,6$ мм).

5. Покадровый анализ движения каждой пары сближающихся пузырьков показывает, что, как на это указывалось в работе (1), с некоторого момента времени пузырьки начинают двигаться с ускорением, которое увеличивается с уменьшением расстояния между ними. На рис. 3А приведен график зависимости расстояния между пузырьками от времени, соответствующий акту коалесценции на рис. 2в. Для всех изученных актов коалесценции (всего 27 на пленке 76 и 31 на пленке 77) указанная зависимость с большой степенью точности описывается уравнением

$$V\sqrt{l^3} = B(C - t). \quad (5)$$

На рис. 3Б приведен тот же график, перестроенный в новых координатах. Значения расстояния между пузырьками для каждого момента времени хорошо ложатся на прямую $V\sqrt{l^3} \sim t$. Параметр B определяет наклон прямой к оси времени. Согласие экспериментально найденной зависимости расстояния от времени с выводами из формулы (4) позволяет утверждать, что сила взаимодействия действительно обратно пропорциональна квадрату расстояния. Сравнивая формулы (5) и (4), находим, что величина B соответствует правой части формулы (4); она является функцией размеров пузырь-

ов и спектра амплитуд звукового давления в кювете, который на протяжении съемки оставался неизменным.

На рис. 2 I приведена осциллограмма давления, соответствующая пленке 77 и для сравнения на рис. 2 II — форма колебания основной частоты. Сложная форма давления обусловлена, во-первых, параметрическими колебаниями стенок кюветы и, во-вторых, нелинейными колебаниями самих газовых пузырьков при больших амплитудах возбуждения, она сильно зависит от амплитуды возбуждения. Гармонический анализ каждой осциллограммы давления производился с помощью анализатора Мадера. Зная амплитуду и частоту каждой гармоники или субгармоники, по формуле (4) можно найти зависимость B от радиусов двух соединяющихся пузырьков. Для каждого акта коалесценции из графиков, аналогичных приведенному на рис. 3, определялось значение B , размеры пузырьков находились по их изображению на пленке. Измеренное значение B сопоставлялось с найденным по формуле (4).

На рис. 4 дан расчетный график зависимости параметра коалесценции B от радиусов пузырьков. Семейство кривых построено в зависимости от радиуса одного из пузырьков, тогда как радиус другого является параметром. Штриховкой выделены области между двумя соседними значениями r_2 . Экспериментальные значения B , полученные для соответствующих актов коалесценции из формулы (5), нанесены точками. Некоторое расхождение наблюдается при размерах пузырьков выше 0,25 мм. При этих условиях амплитуда колебания пузырьков в основном определяется величиной декремента затухания и, следовательно, значения B , вычисленные по формуле (3), сильно зависят от величины затухания. К сожалению, имеющиеся данные по этому вопросу (4) не являются достаточно точными.

Хорошее согласие наблюдалось и для другой пленки (76), несмотря на отличие спектрального состава и амплитуды давления в этом эксперименте. Анализ распределения отклонения давления, вычисленного для каждого акта, от среднего его значения показал, что распределение ошибок подчиняется закону нормального распределения случайных ошибок. Среднее относительное отклонение, равное 20 %, соответствует ошибке, получающейся при измерении радиусов пузырьков.

Автор выражает глубокую благодарность Л. М. Бреховских за внимание к работе, Л. Д. Розенбергу за руководство и постоянный интерес при проведении экспериментов, а также С. Р. Жуковскому за помощь при киносъемках.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. О. Макаров, Л. Д. Розенберг, Акуст. журн., 3, в. 4. 374 (1957).
² М. И. Корнфельд, Л. Я. Суворов, J. of Phys. USSR, 8, 171 (1944); М. И. Корнфельд, Упругость и прочность жидкости, М.—Л., 1951. ³ С. А. Вьеркнес, Hydrodynamische Fernkräfte, Leipzig, 1915. ⁴ Физические основы подводной акустики, пер. с англ., М., 1955, стр. 615.

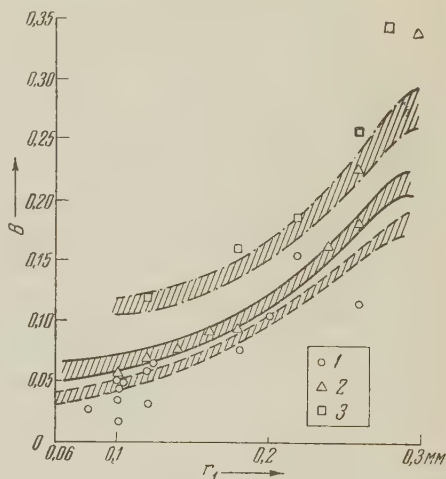


Рис. 4. График зависимости B от радиусов пузырьков: 1 — $r_2 = 0,12 \div 0,14$ мм; 2 — $r_2 = 0,16 \div 0,18$ мм; 3 — $r_2 = 0,22 \div 0,24$ мм

В. Г. СОЛОВЬЕВ

О ПРОВЕРКЕ СОХРАНЕНИЯ ЧЕТНОСТИ В СИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 29 VI 1959)

При анализе вопроса о сохранении четности в сильных взаимодействиях исходим из того, что закон сохранения комбинированной четности является основным законом симметрии в природе и выполняется во всех взаимодействиях, а сохранение пространственной четности в отдельных взаимодействиях является следствием дополнительных требований инвариантности. К этим положениям можно прийти, если считать, что свойства пространства — времени относительно отражений проявляются через поведение тех частиц, которые на данном этапе развития считаются элементарными. Тогда из несохранения четности в слабых взаимодействиях можно сделать вывод, что пространство — время не обладает свойством симметрии относительно отражения пространственных координат и появляется необходимость исследовать сохранение четности в каждом взаимодействии.

Как показано в ^(1,2), несохранение четности в сильных взаимодействиях можно ожидать в тех процессах, в которых участвуют К-мезоны и гипероны. При весьма высоких энергиях существенную роль играют процессы образования К-мезонов и гиперонов, а также увеличивается вклад К-мезон-гиперонных сил в процессы взаимодействия π -мезонов и нуклонов, поэтому реакции, проходящие при высоких энергиях, представляют весьма большой интерес с точки зрения сохранения четности в сильных взаимодействиях. Следует заметить, что при весьма высоких энергиях преобладающую роль играют процессы рождения 2—3 и более частиц.

В настоящей заметке проанализируем процессы, в конечных состояниях которых имеется N частиц ($N \geq 3$), а именно: рассмотрим, какие асимметрии в распределении рожденных частиц свидетельствуют о несохранении четности в сильных взаимодействиях; исследуем, в каких реакциях и между какими частицами появление таких асимметрий будет более вероятным, а также определим случаи, в которых асимметрия от распада гиперона, как одной из N частиц в конечном состоянии, будет свидетельствовать о несохранении четности в сильных взаимодействиях.

Рассмотрим реакцию вида

$$a + b \rightarrow c_1 + c_2 + \dots + c_N,$$

в конечном состоянии которой имеется N частиц, причем спины частиц произвольны. Поперечное сечение этого процесса запишем в виде

$$\sigma = A + \sum_{i < k} B_{ik}(\mathbf{n}_i \mathbf{p}_k) + \sum_{i < k < l} C_{ikl}(\mathbf{n}_i \mathbf{p}_l),$$

где \mathbf{k} — импульс начальной частицы; \mathbf{p}_i ($i = 1, \dots, N-1$) — импульсы частиц в конечном состоянии (в системе центра инерции); $\mathbf{n}_i = \mathbf{k} \wedge \mathbf{p}_i$,

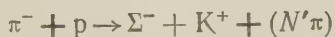
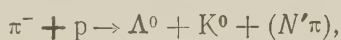
$= p_i \wedge p_k$. Коэффициенты A , B_{ik} , C_{ikl} являются скалярными функциями p_i^2 , $(k p_i)$ и $(p_i p_k)$, а члены в сечении, содержащие $(n_i p_k)$ или (n_{ik}, p_l) инвариантны относительно операции отражения пространственных координат. Направим вектор k по оси z , направления векторов p_i ($i = 1, \dots, N-1$) будем характеризовать углами ϑ_i , φ_i , где ϑ_i — угол между k и p_i , φ_i — азимутальный угол, который следует отсчитывать от выделенной плоскости, образованной векторами k и p_s , где p_s — импульс любой из конечных частиц. Коэффициенты A , B_{ik} , C_{ikl} являются четными функциями углов φ_i , а $(n_i p_k)$ и (n_{ik}, p_l) — нечетные функции φ_i . Легко показать, что сохраняющий четность член A в сечении не дает асимметрии в распределении частиц относительно выделенной плоскости, и наоборот, не сохраняющие четность члены вида $B_{ik}(n_i p_k)$ или $C_{ikl}(n_{ik} p_l)$ дают асимметрию в распределении частиц относительно выделенной плоскости.

Таким образом, если четность не сохраняется в сильных взаимодействиях, должны появиться асимметрии относительно любой из плоскостей, проходящей через направление импульса падающей частицы и направление импульса любой, но вполне определенной конечной частицы: а) в распределении какой-либо другой, вполне определенной, конечной частицы или в суммарном распределении $2, 3, \dots, (N-2)$ оставшихся конечных частиц. Следует заметить, что если четность не сохраняется, то должны появиться асимметрии относительно плоскостей, проходящих через направления любых двух конечных частиц, как в распределении начальной частицы, так и оставшихся конечных частиц.

Исследуем вопрос о том, в каких процессах и относительно распределения каких частиц можно ожидать появления асимметрий, связанных с несохранением четности в сильных взаимодействиях. Если основываться на наших представлениях о выделенной роли К-мезон-гиперонных взаимодействий, то следует ожидать появления требуемых асимметрий в распределении тех трионов и мезонов, среди которых имеются странные частицы. Далее, более вероятным является, по моему мнению, появление этих асимметрий в распределении тех частиц, которые родились в центральных соударениях, наоборот, является мало вероятным появление асимметрии в распределении тех частиц, часть из которых или появилась при периферических взаимодействиях, или получила малую передачу импульса в рассматриваемой реакции. Например, в процессе



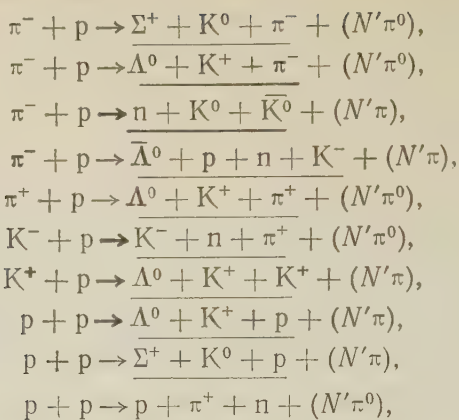
трудно ожидать требуемой асимметрии (если он не идет как двухступенчатый процесс, например $(^4)$), так как роль одной из конечных частиц в рождении странных частиц весьма мала. Появление асимметрии в распределении мезонов относительно плоскости, образованной падающим π -мезоном и гипероном в реакциях вида $(^5)$



где $(N'\pi)$ — любое число π -мезонов, суммарный электрический заряд которых равен нулю), является также маловероятным (хотя и более вероятным, чем в $\pi^- + d \rightarrow \Lambda^0 + K^0 + p$), так как присутствие π -мезонов в конечных состояниях не является необходимым.

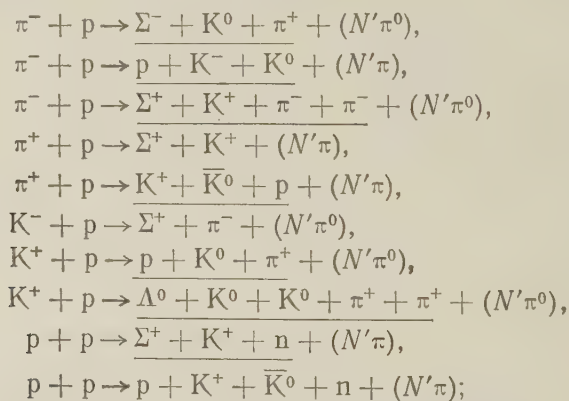
Более вероятным является появление соответствующих несохранению четности асимметрий в распределении тех n конечных частиц ($2 \leq n \leq N-1$), рождение $(n-1)$ любых частиц из которых запрещено законами сохранения или странности, или числа барионов, или электрического заряда. Рождение таких n частиц является связанным целым, среди них нет частиц, которые родились попутно при периферических взаимодействиях.

Рассмотрим реакции вида



которые представляют большой интерес с точки зрения сохранения четности в сильных взаимодействиях. Подчеркнутые члены представляют совокупность тех трех (или четырех) частиц, рождение любых двух (или трех) из которых запрещено законами сохранения и нахождение требуемых асимметрий в распределении которых является более вероятным.

Дополнительный интерес представляют реакции, в которых не сохраняются введенные в ⁽⁵⁾ квантовые числа s_1 и s_2 , причем странность $s = s_1 + s_2$. Пейс предположил ⁽⁶⁾, что в этих реакциях четность может не сохраняться. К таким реакциям относится, например:



подчеркнутые члены здесь также представляют интересующие нас совокупности частиц.

Следует заметить, что если при исследовании асимметрии в распределении одной из вторичных частиц относительно плоскости, образованной начальной частицей и другой (вполне определенной) вторичной частицей, остальные частицы не анализируются, то в этом случае мы приходим, по существу, к суммированию асимметрий от ряда различных процессов. Асимметрии от различных реакций, если четность не сохраняется, могут усиливать друг друга или ослаблять, но совершенно ясно, что если такая суммарная асимметрия будет обнаружена, то она будет свидетельствовать о несохранении четности в сильных взаимодействиях (по крайней мере в одной из суммируемых реакций).

В ⁽²⁾ показано, что если в реакции типа $\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0$ будет обнаружена продольная поляризация Λ^0 -гиперона, то она будет служить свидетельством несохранения четности при рождении К-мезонов и гиперонов. Если в конечном состоянии кроме гиперона имеется еще две или более частиц, то при сохранении четности в сильных взаимодействиях может по-

ваться продольная поляризация гиперона. Однако в случае сохранения четности, если не отбирать только такие случаи, где какая-либо другая частица имеет данное направление (или какие-либо другие коррелированные случаи), то продольная поляризация гиперона не приведет к появлению асимметрии в распределении проекций импульсов π -мезонов распада на плоскость рождения гиперона. Продольная поляризация гиперонов приведет к асимметрии в распределении π -мезонов от распада гиперонов относительно плоскости, перпендикулярной плоскости рождения гиперона, и будет служить свидетельством несохранения четности в сильных взаимодействиях в том случае, если мы не будем выбирать гипероны путем корреляции их с направлениями каких-либо других конечных частиц, причем сами гипероны можно рассматривать как при фиксированном, так и при любом угле рождения. Таким образом, асимметрия в распадах гиперонов только тогда будет служить свидетельством несохранения четности при рождении, если при суммировании отдельных случаев будет происходить усреднение по углам рождения остальных конечных частиц.

В заключение заметим, что открытие несохранения четности в сильных взаимодействиях не только подтвердило бы правильность исходных положений, но дало бы возможность провести более глубокий анализ ряда явлений: выбор между возможными модификациями в систематике элементарных частиц, проверка гипотезы зарядовой инвариантности, выяснение роли K -мезон-гиперонных сил в ядерных силах и др.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступило
15 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Соловьев, ЖЭТФ, **33**, 537, 796 (1957); Nuclear Phys., **6**, 618 (1958).
² В. Г. Соловьев, Возможная проверка сохранения четности при рождении K -мезонов и гиперонов, Препринт Объединен. инст. ядерн. иссл., P-147, февраль, 1958.
³ В. Г. Соловьев, ЖЭТФ, **36**, 628 (1959). ⁴ H. Horwitz, D. Miller et al., Bull. Am. Phys. Soc., **3**, 363 (1958). ⁵ A. Pais, Phys. Rev., **110**, 574 (1958). ⁶ A. Pais, Phys. Rev. Lett., **1**, 418 (1958).

Академик АН УзССР С. В. СТАРОДУБЦЕВ, Ш. А. АБЛЯЕВ и С. Е. ЕРМАТОВ

ИЗМЕНЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ СИЛИКАГЕЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

Известно, что под действием проникающих излучений в твердых телах происходят ионизация и возбуждение атомов и молекул, а также смещение атомов со своих мест, которые проявляются внешне в изменении механических, оптических, электрических, физико-химических и химических свойств тел. Исследованию таких радиационных эффектов в твердых телах посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические работы.

Под действием проникающих излучений происходит также изменение поверхностных свойств твердого тела. На поверхности появляются электрические заряды, свободные валентности и т. п. Такие поверхностные изменения твердого тела обнаруживаются прежде всего в изменении его адсорбционных свойств. Исследование последнего эффекта представляет значительный научный и практический интерес. В обычных твердых телах кристаллического и аморфного типа роль поверхностного эффекта мала, поскольку доля атомов, находящихся на поверхности, мала по сравнению с находя-

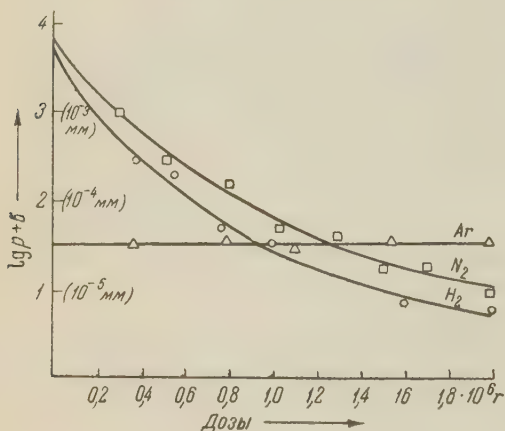


Рис. 1

щимися в объеме, однако для гелей это соотношение изменяется в пользу поверхностных атомов. В данной работе было произведено исследование изменений адсорбционных свойств силикагеля, подвергнутого облучению γ -лучами Co^{60} источника активностью 2100 кюри.

Исследованиями инфракрасных спектров поглощения силикагеля (¹⁻³) было установлено, что поверхность силикагеля покрыта гидроксильными группами, валентно связанными с атомами кремния на поверхности. Поэтому степень гидратации является важной характеристикой поверхности силикагеля, определяющей ее адсорбционные свойства.

При исследовании адсорбционных свойств силикагеля его приходится предварительно подвергать термической обработке в вакууме с целью дегидратации. Как показали опыты, такая обработка приводит к разрушению гидроксильных групп на поверхности силикагеля и к образованию на ней свободных валентностей (⁴), а также к замыканию образовавшихся свободных радикалов (⁵). Последний процесс приводит к падению адсорбционной активности. Свойства силикагеля, подвергнутого облучению, рассмотрены были лишь в работе А. Н. Теренина и др. (^{6,7}), которые облучали силикагель ультрафиолетовыми лучами и показали, что при этом происходит процесс, аналогичный термической обработке, т. е. отрыв гидроксильных групп с образованием на поверхности свободных валентностей.

В настоящей работе экспериментальное исследование адсорбционных свойств производилось по поглощению газов, измеряемому термодинамическими и ионизационными манометрами. Использовались силикагели марки КСК

водского изготовления. Перед опытом силикагели подвергались тщательной продолжительной термической обработке. После обработки образцы в откачанных стеклянных трубках, снабженных манометрическими трубками, подвергались облучению γ -лучами мощности доз облучения от $15 \cdot 10^4$ до $35 \cdot 10^4$ г/час, общей дозой до $1,5 \cdot 10^6$ — $2 \cdot 10^6$ г.

Полученные результаты показывают, что под действием лучей адсорбционная способность силикагеля значительно увеличивается, а количество адсорбируемого газа на облученном силикагеле растет с величиной дозы облучения до известного предела. На рис. 1 показано изменение адсорбционных свойств силикагеля по отношению к H_2 , N_2 и Ar при низких давлениях, на рис. 2 —

же по отношению к CO_2 , CO , NH_3 , C_2H_4 и H_2S при давлениях до облучения порядка 1 — 10^{-1} мм. Из кривых видно, что адсорбционная способность силикагеля, подвергнутого облучению γ -лучами, увеличивается, причем различно для разных газов. Опыты при относительно больших давлениях газового наполнения (4 мм) показали, что облучаемый силикагель может адсорбировать водород в количестве, составляющем $2,5 \cdot 10^{-5}$ его полного веса. Важным и интересным в исследуемом эффекте является и то, что силикагель восстанавливает свои прежние свойства, если его подвергнуть нагреванию до 100° (отжиг). Следует отметить, что после отжига предельное давление,

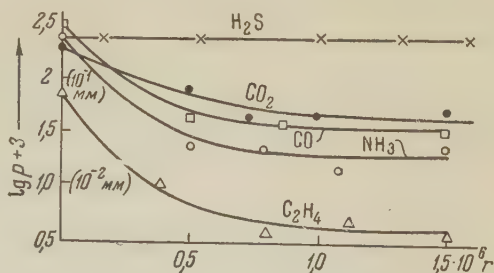


Рис. 2

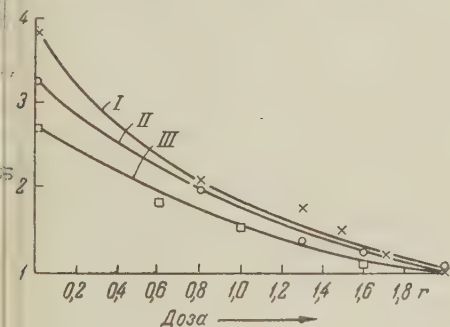


Рис. 3

после которого падало давление газа в результате первого облучения (до отжига), наступает при меньших значениях дозы облучения. На рис. 3 кривая I показывает изменение адсорбционной способности азота в зависимости от дозы после первого облучения, а кривые II и III — после первого и второго отжигов.

При комнатной температуре отжига наблюдаемого радиационного эффекта почти не происходит. Один образец с водородом после облучения (давление водорода $p = 5 \cdot 10^{-5}$ мм) сохранялся при комнатной температуре течение 5 мес., давление в конце срока испытания $p = 5,5 \cdot 10^{-5}$ мм.

По-видимому, происходящие при облучении γ -лучами изменения адсорбционных свойств силикагеля объясняются отрывом гидроксильных групп и образованием на поверхности свободных валентностей, разрывом связей между свободными радикалами, замкнувшимися в результате первичной термообработки, и сильной ионизацией газа (адсорбат), вследствие чего он становится адсорбционно более активным.

Поступило
9 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Теренин, Н. К. Ярославский, ДАН, **66**, 885 (1949).
² Н. К. Ярославский, ЖФХ, **24**, 68 (1950). ³ А. Н. Сидоров, ЖФХ, **30**, 105 (1956). ⁴ L. Miller, Koll. Zs., **142**, 117 (1955). ⁵ С. П. Жданов, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. МГУ, 1957, стр. 129.
⁶ А. Н. Теренин, Проблемы кинетики и катализа, в. 8, 1955, стр. 17. ⁷ Ю. П. Соколов, Докл. на конф. по катализу, Изд. АН СССР, 1956.

Е. Д. ТРИФОНОВ

НОВЫЙ МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ ВЕСОВ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком В. А. Фоком 27 VI 1959)

При вычислении термодинамических функций многоатомных газов, а также в ряде задач радиоспектроскопии и ядерной физики требуется знание статистических весов вращательных уровней молекул. Группово-теоретический метод определения этих весов был предложен Вильсоном ⁽¹⁾ и далее развит и упрощен Годневым ⁽²⁾. Наш метод является дальнейшим упрощением методов Вильсона и Годнева.

Рассмотрим молекулу, в которой, кроме различных ядер, имеется также одна совокупность из n одинаковых ядер со спином s . Предположим, что молекула находится в основном электронном и основном колебательном состояниях. Тогда, как известно, координатные волновые функции, соответствующие какому-либо вращательному состоянию, образуют пространство R_0 , в котором реализуется определенное представление внутренней группы вращения молекулы ⁽³⁾. (Внутренней группой вращения называют группу симметрии эллипсоида инерции молекулы.) Так как точечная группа H симметрии молекулы является подгруппой внутренней группы вращений, то тем самым определяется симметрия волновых функций по отношению к перестановкам тождественных ядер, осуществляемым вращениями. Перестановки тождественных ядер, которые не могут быть осуществлены вращениями, расширяют пространство R_0 до пространства R

$$R = \sum_i^{\varphi} g_i R_0, \quad (1)$$

где g_i определяются из разложения группы перестановок G тождественных ядер на сопряженные совокупности

$$G = H + g_1 H + \dots + g_m H. \quad (2)$$

В пространстве R реализуется представление D_1 всей группы перестановок G . Характер представления D_1 , соответствующий j -му классу G , определяется по формуле ⁽⁴⁾

$$\xi_j = \sum_i \frac{n!}{h} \frac{k_i}{n_j} \chi_i, \quad (3)$$

где h — порядок группы H ; k_i — число элементов в i -м классе группы H ; n_j — число элементов в j -м классе группы G ; χ_i — характер представления, реализующегося в R_0 , соответствующий i -му классу группы H ; суммирование производится по тем классам группы H , которые входят в j -й класс группы G .

Очевидно, что неприводимое представление $D_{(\lambda)}$ группы G , задаваемое разбиением $(\lambda) = (\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n)$ числа n , содержится в D_1 , согласно (3), $d_{(\lambda)}^{(1)}$ раз:

$$d_{(\lambda)}^{(1)} = \frac{1}{n!} \sum n_j \xi_j \chi_{(\lambda)}^j = \frac{1}{h} \sum_t \chi(t) \chi_{(\lambda)}(t), \quad (4)$$

где $\chi_{(\lambda)}(t)$ — характер неприводимого представления $D_{(\lambda)}$, соответствующий вращению t ; t пробегает всю точечную группу H .

В пространстве ядерных спиновых функций также реализуется определенное представление D_2 группы перестановок G (4). Неприводимое представление $D_{(\lambda)}$ содержится в D_2 $d_{(\lambda)}^{(2)}$ раз:

$$d_{(\lambda)}^{(2)} = k \delta_{(\lambda)}, \quad (5)$$

где k — число спиновых состояний неэквивалентных ядер молекулы, а $\delta_{(\lambda)}$ определяется по формуле (4)

$$\delta_{(\lambda)} = \frac{\prod_{q < p} (l_q - l_p)}{(m-1)! (m-2)! \dots 2!}, \quad \text{если } \lambda_{m+1} = 0; \quad (6)$$

$$\delta_{(\lambda)} = 0, \quad \text{если } \lambda_{m+1} > 0;$$

$$l_i = \lambda_i + m - 1; \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad m = 2s + 1.$$

Статистическим весом вращательного состояния называют число линейно независимых симметричных или антисимметричных волновых функций (в зависимости от статистики), которые можно построить из произведений спиновых и координатных функций, соответствующих этому состоянию, т. е. число симметричных или антисимметричных представлений, содержащихся в прямом произведении $D_1 \times D_2$. Это число легко найти, так как симметричное представление содержится только в прямом произведении эквивалентных неприводимых представлений, а антисимметричное представление — только в прямом произведении ассоциированных неприводимых представлений.

Таким образом, статистический вес определяется формулами

$$g = \sum_{(\lambda)} d_{(\lambda)}^{(1)} d_{(\lambda)}^{(2)} \quad (\text{симметричная статистика}),$$

$$g = \sum_{(\lambda)} \tilde{d}_{(\lambda)}^{(1)} d_{(\lambda)}^{(2)} \quad (\text{антисимметричная статистика}),$$

где $\tilde{(\lambda)}$ обозначает разбиение, ассоциированное с (λ) .

В ряде случаев наш метод дает значительное сокращение вычислений. Так, например, при вычислении статистического веса вращательного уровня молекулы SF_6 по методу Годнева необходимо вычислить около 20 сумм типа (4), в то время как, применяя наш способ, достаточно вычислить 4 такие суммы.

Характерной особенностью изложенного метода по сравнению с методами Вильсона и Годнева является то, что в нем используются неприводимые представления не точечной группы молекулы, а группы перестановок. В связи с этим интересно отметить возможность введения нового понятия спиновых модификаций молекул. Спиновой модификацией молекулы принято называть состояние молекулы, симметрия спиновой функции которого определяется одним из неприводимых представлений точечной группы. Естественным следствием нашего рассмотрения является другое определение. Спиновая модификация молекулы — это состояние молекулы, симметрия спиновой функции

которого определяется одним из неприводимых представлений группы перестановок. Наше определение является более правильным, так как симметрию волновой функции следует определять по отношению к полной группе симметрии, а не ее подгруппе.

Легко видеть, что спиновые модификации, классифицируемые по неприводимым представлениям точечной группы, являются определенными смесями спиновых модификаций, классифицируемых по неприводимым представлениям группы перестановок.

Применение нового понятия спиновой модификации молекулы упрощает также вычисление возможных полных спиновых моментов, соответствующих данной модификации (⁵⁻⁶).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
10 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Wilson, J. Chem. Phys., **3**, 276 (1935). ² И. Н. Годнев, ЖФХ, **19**, 637 (1945); **20**, 897 (1946). ³ R. Mulliken, Phys. Rev., **59**, 873 (1941). ⁴ Ф. Мурнаган, Теория представлений групп, М., 1951. ⁵ И. Н. Годнев, В. С. Сорокин, ДАН, **58**, 1931 (1947). ⁶ Е. Д. Трифонов, Вестн. ЛГУ, № 22, 157 (1958).

С. Ш. ДОЛГИНОВ и Н. В. ПУШКОВ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛИ НА КОСМИЧЕСКОЙ РАКЕТЕ

(Представлено академиком А. А. Благонравовым 13 VIII 1959)

Одной из задач геомагнитных измерений на космической ракете, запущенной 2 I 1959 г., было получение экспериментальных данных о напряженности магнитного поля Земли на расстояниях нескольких земных радиусов от центра Земли. Такие данные крайне необходимы для проверки существующей в настоящее время теории магнитных бурь и полярных сияний⁽¹⁻²⁾.

Современные теории допускают возможность образования во время магнитных бурь электрических токов, текущих вокруг Земли; по одним тео-

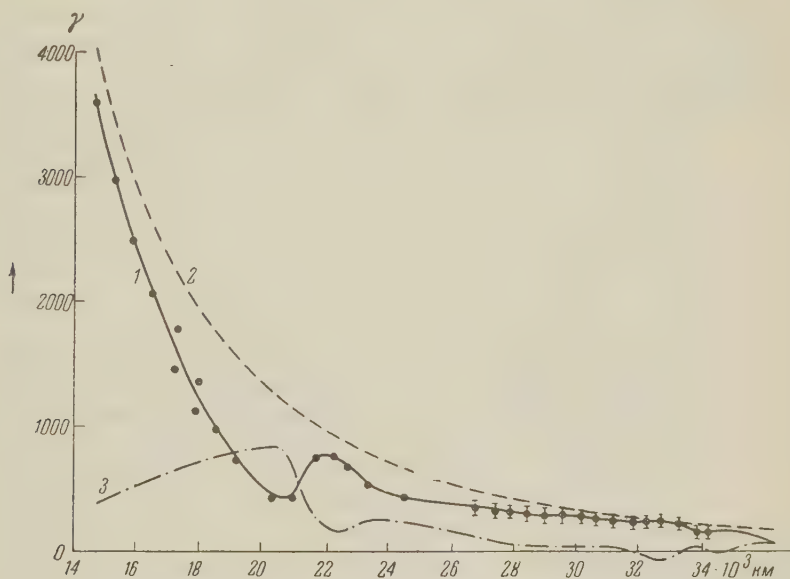


Рис. 1. Изменение земного магнитного поля с удалением от Земли. 1—поле, измеренное магнитометром; 2—вычисленные значения поля; 3—разность между вычисленными и измеренными величинами поля

риям, на расстоянии нескольких земных радиусов, по другим, на расстоянии нескольких десятков земных радиусов от Земли. Предполагается, что эти токи создаются при движении заряженных частиц, выброшенных из Солнца и захваченных магнитным полем Земли. Магнитное поле таких токов может быть отмечено магнитными измерениями на ракете по изменению характера убывания магнитного поля с высотой в сфере действия поля токов.

Измерение магнитного поля на ракете производилось трехкомпонентным магнитометром с датчиками магнитно насыщенного типа. Не останавливаясь на деталях конструкции магнитометра, приведем здесь только неко-

торые характеристики его. Диапазон измерения по каждому датчику был равен $\pm 3000 \gamma$ ($1 \gamma = 1 \cdot 10^{-5}$ эрст.). Уход нуля магнитометра не превосходил 20γ за 24 часа непрерывной работы. Чувствительность каждого из каналов магнитометра была $600 \gamma/\text{в}$ телеметрической системы. Стабильность показаний прибора при температурных изменениях и после пребывания его в полях, превосходящих диапазон измерений прибора, удовлетворяла требованиям эксперимента. Суммарная девиация от магнитных деталей ракеты не превосходила 70γ и была известна для каждого датчика.

Данные измерений магнитного поля на ракете показаны на рис. 1, 1. По горизонтальной оси отложены расстояния ракеты от центра Земли, по оси ординат — напряженность поля. Кривая 2 изображает ход изменения напряженности земного магнитного поля по линии полета ракеты, который имел бы место, если бы поле создавалось только источниками поля, находящимися внутри Земли. Напряженность поля для этого случая вычислялась по формуле разложения земного магнитного поля в ряд по шаровым функциям. Коэффициенты 8 членов ряда были получены Ю. Д. Калининским путем экстраполяции на эпоху 1958 г. коэффициентов всех предшествующих потенциальных анализов. Приводим их величины в гаммах:

g_1^0	g_1^1	h_1^1	g_2^0	g_2^1	h_2^1	g_2^2	h_2^2
—30160	—2220	5830	—1380	2980	—1730	1860	430

Вклад более высоких гармоник пренебрежимо мал.

Сопоставление измеренных и вычисленных значений поля показывает, что на участке полета ракеты от $14,7 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ км измеренные значения существенно отличаются от вычисленных.

Абсолютные значения разности между измеренными и вычисленными значениями напряженности поля представлены кривой 3. Уже на расстоянии $14,7 \cdot 10^3$ км от центра Земли измеренное значение поля меньше вычисленного на 300γ , что находится далеко за пределами погрешностей измерений. При удалении от Земли разность возрастает, достигая своего максимального значения 800γ на расстоянии $19 \cdot 10^3$ — $20,5 \cdot 10^3$ км. В дальнейшем измеренное значение поля возрастает, достигая максимума на расстоянии $22 \cdot 10^3$ км и последующего минимума на расстоянии $23 \cdot 10^3$ км.

Изменения поля на расстояниях $21 \cdot 10^3$ — $23 \cdot 10^3$ км с градиентами, существенно отличающимися от градиентов дипольного поля на этих расстояниях, являются особенностью этой кривой. Вторая такая особенность намечается на расстоянии $32 \cdot 10^3$ — $36 \cdot 10^3$ км. Однако следует иметь в виду, что относительные и абсолютные погрешности измерений на расстояниях 5—6 земных радиусов возросли по ряду причин. Они находятся в пределах, указанных у каждой экспериментальной точки. Аномальные эффекты в распределении поля на этих расстояниях лежат в пределах погрешностей измерений.

Таким образом, можно считать установленным, что магнитное поле на расстояниях 2—5 земных радиусов не определяется только значениями, вычисленными из магнитного потенциала Земли, но зависит и от внешних источников.

Объяснение аномальных эффектов в распределении магнитного поля надо, естественно, искать в магнитных явлениях, возникающих при движении заряженных частиц в магнитном поле Земли. Поэтому представляет большой интерес провести качественное сравнение геомагнитной кривой и кривых распределения космического излучения, полученных С. И. Верновым, А. Е. Чудаковым⁽³⁾ и Ван Алленом⁽⁴⁾ и их сотрудниками.

На рис. 2 абсолютная разность между измеренными и вычисленными значениями магнитного поля показана кривой 1 в логарифмическом масштабе. Результаты измерения интенсивности корпускулярной радиации на космической ракете с помощью сцинтилляционного счетчика показаны

кривыми 2 и 3. Они характеризуют полное энергосодержание в кристалле счетчика и темп счета частиц с порогом 4,5 Мэв. На этом же рисунке представлено изменение корпускулярной радиации, зарегистрированное счетчиком Гейгера — Мюллера ракеты Пионер III при ее удалении от Земли (кривая 4) и возврате (кривая 5).

Совместное рассмотрение данных измерений напряженности поля и интенсивности корпускулярной радиации не оставляет сомнения в том, что эффекты, наблюдаемые в магнитном поле, связаны с корпускулярной

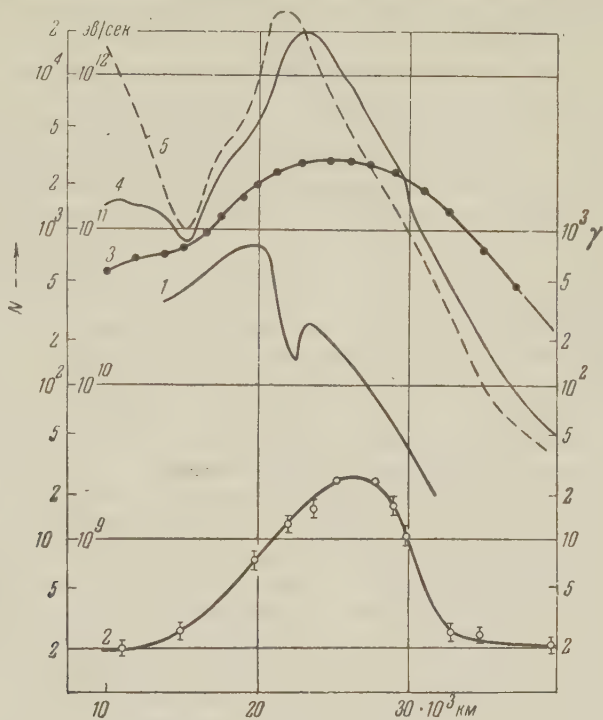


Рис. 2. Изменение интенсивности корпускулярной радиации и аномальной части магнитного поля с удалением от Земли. 1—разность между вычисленными и измеренными значениями магнитного поля; 2—суммарная ионизация; 3—темп счета частиц с порогом 4,5 Мэв по измерению с сцинтилляционным счетчиком на космической ракете; 4 и 5—темп счета счетчика Гейгера — Мюллера ракеты Пионер III: при подъеме (4) и падении (5)

зоной и являются результатом наложения на внутреннее магнитное поле Земли магнитного поля корпускулярной зоны.

Согласие в деталях хода кривых вряд ли возможно по принципиальным и чисто техническим причинам:

1. Счетчики космических частиц в большей мере отражают микроскопическую картину области космической радиации, тогда как магнитометр отражает ее макроскопические свойства. Связь же между плотностью тока, являющегося непосредственной причиной магнитного поля зоны, и параметрами движения в магнитном поле Земли отнюдь не проста.

2. Экспериментальные точки кривой 1 соответствуют значениям поля, осредненным за 15-секундные интервалы времени, тогда как экспериментальные точки кривых 2 и 3 (рис. 2) соответствуют значениям интенсивности космической радиации, осредненным за 10-минутные интервалы времени или интервалы протяженностью около $2 \cdot 10^3$ км в пространстве. Степень осреднения точек кривых 4 и 5 не указана.

Одной из наиболее вероятных причин магнетизма корпускулярной зоны могут быть токи, возникающие из-за дрейфа частиц в неоднородном магнитном поле Земли. Эти токи могут течь по геомагнитным параллелям с востока на запад. Линии тока будут уменьшать земное магнитное поле в полупространстве, обращенном к Земле, и увеличивать его на противоположной части. Распределение плотности токов зависит от распределения плотности частиц и скорости их дрейфа. Последняя пропорциональна квадрату расстояния от центра Земли и квадрату составляющей скорости частиц, перпендикулярной силовым линиям поля. Скорость дрейфа имеет максимум на магнитном экваторе.

При пересечении ракетой внешней корпускулярной зоны ее геомагнитная широта и ее расстояние от центра менялись в сравнительно небольших пределах. Поэтому можно считать, что наблюдаемые изменения аномальной части магнитного поля в основном обуславливались двумя факторами: изменением плотности токов, связанных с изменением плотности энергии, и изменением положения ракеты по отношению к максимуму плотности тока.

Можно ожидать, что при разных пересечениях корпускулярной зоны будут наблюдаться эффекты различной интенсивности в аномальной части магнитного поля. В частности, при пересечении зоны по нормали или в плоскости экватора возможно удастся отметить увеличение поля по сравнению с вычисленным.

Также очевидно, что интенсивность и структура аномальной части магнитного поля будут меняться в зависимости от солнечной активности и степени магнитной возмущенности. В этой связи следует отметить, что эффект внешнего токового слоя обнаружен в магнитно спокойный день. Умеренные магнитные возмущения до этого имели место в период с 12 по 20 XII 1958 г., а ближайшая сильная магнитная буря имела место за месяц до эксперимента. Этот факт, а также эффекты в вариациях земного магнитного поля в периоды, непосредственно следующие за главными фазами магнитных бурь, заставляют предполагать, что как сама внешняя зона космической радиации, так и связанная с ней аномальная часть поля существуют практически постоянно, претерпевая изменения, отражения которых мы наблюдаем на Земле в записях магнитографов и картинах полярных сияний.

Данные магнитных измерений на космической ракете свидетельствуют в пользу теорий, допускающих возникновение внешних источников магнитного поля на расстоянии нескольких радиусов от центра Земли.

Обнаруженные внешние источники магнитного поля на расстоянии нескольких земных радиусов могут быть одной из причин несовпадения положений геомагнитного экватора, определенного из анализа потенциальной части магнитного поля, и эффективного магнитного экватора, определенного из географического распределения интенсивности космических лучей.

Установление количественных связей между обнаруженными магнитными эффектами и параметрами внешней корпускулярной зоны является важнейшей теоретической и экспериментальной задачей.

В разработке аппаратуры принимали участие Е. Г. Ерошенко и Ю. В. Афанасьев, в обработке данных наблюдений А. Д. Шевнин и Л. О. Тюрина.

Поступило
4 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. К. Митра, "Верхняя атмосфера, М., 1955. ² S. F. Singer, Trans. Am. Geophys. Union, 38,175 (1957). ³ С. И. Вернов, А. Е. Чудаков, П. В. Вакулов, Ю. И. Логачев, ДАН, 125, 305 (1959). ⁴ J. A. Van Allen, L. A. Frank, Nature, 183, 430 (1959). ⁵ O. C. Rose, K. B. Fenton, J. Katrman, J. A. Simpson, Canad. J. Phys., 34, 968 (1956).

В. Г. ИСТОМИН

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИОННОГО СОСТАВА
ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЫ НА ТРЕТЬЕМ ИСКУССТВЕННОМ
СПУТНИКЕ ЗЕМЛИ**

(Представлено академиком А. А. Благонравовым 15 VII 1959)

Для исследования спектра масс положительных ионов ионосферы на третьем спутнике применялся радиочастотный масс-спектрометр типа Беннетта⁽¹⁾. За период с 15 по 25 V 1958 г. было получено около 15 000 массовых спектров на высотах от 225 до 980 км. Измерения велись в Северном полушарии в интервале широт 27°—65° с. ш. В силу того что высота и географическая широта спутника при его полете по орбите связаны между собой определенным образом, данные о составе ионосферы, полученные на всех витках, представляют собой сложные высотно-широтные разрезы атмосферы. Это обстоятельство усложняет интерпретацию полученных результатов, затрудняя получение чисто высотных или чисто широтных зависимостей. Весь полученный материал относится к дневному времени, т. е. получены спектры ионов атмосферы, освещенной Солнцем, преимущественно в утренние часы, от 7 до 11 час. по московскому времени.

Вследствие того что прибор находился на движущемся объекте, который, так показывает анализ полученных спектров, имел отрицательный потенциал в несколько вольт, чувствительность масс-спектрометра оказалась увеличенной в несколько раз, в спектрах появились, наряду с основными (истинными) массовыми пиками, еще и гармонические (ложные), и разрешение по массам уменьшилось примерно вдвое по сравнению с тем, что было получено при настройке прибора в лаборатории. Прибор был настроен до значения разрешения $R = M/\Delta M \approx 20$ в области массовых чисел 20. Здесь, как обычно, M — массовое число пика и ΔM — его ширина у основания, выраженные в атомных единицах массы. В полученных спектрах атмосферных ионов разрешение по основанию пика в области массовых чисел 14—16 равно 10—7.

Все ионосферные пики в спектрах, как и ожидалось⁽²⁾, оказались сдвинутыми на шкале масс прибора в сторону легких масс за счет влияния скорости спутника и его отрицательного заряда*. Массовое число пика определялась по формуле

$$M = \frac{1}{k} \left(\frac{V + \varphi}{1 - 300 m_0 v^2 / 2 q k} \right) = \frac{M_{\text{деш}} + \Delta M_{\varphi}}{0,954}, \quad (1)$$

где M — массовое число пика в а. е. м.; V — значение напряжения развертки в вольтах в момент появления пика; k — постоянная прибора, равная 7,2 в/а. е. м.; φ — величина отрицательного потенциала спутника; $M_{\text{деш}}$ — массовое число пика, определенное при дешифровке записи по значению напряжения развертки; ΔM_{φ} — поправка, учитывающая заряд.

На рис. 1 представлены копии четырех фотограмм. Обращает на себя внимание обилие пиков и низкое разрешение, особенно в области больших массовых чисел. При расшифровке основная трудность заключалась в отделении основных (истинных) массовых пиков от гармонических (ложных).

Разделение основных и гармонических пиков в спектрах производилось путем сравнения амплитуд пиков и характера изменений их в зависимости

* Массовые пики, отнесенные к загрязнениям, которые регистрировались на первых витках, например масса 18 — вода⁽³⁾, такого сдвига не испытывали.

от высоты полета спутника и от его ориентации. Места гармоник в спектрах для данного прибора были определены предварительно в лабораторных экспериментах. Дополнительным критерием, подтверждающим правильность сделанного отождествления основных и гармонических пиков, служит то обстоятельство, что относительная ширина гармонических пиков меньше, чем основных. Это также было проверено в лабораторных экспериментах.

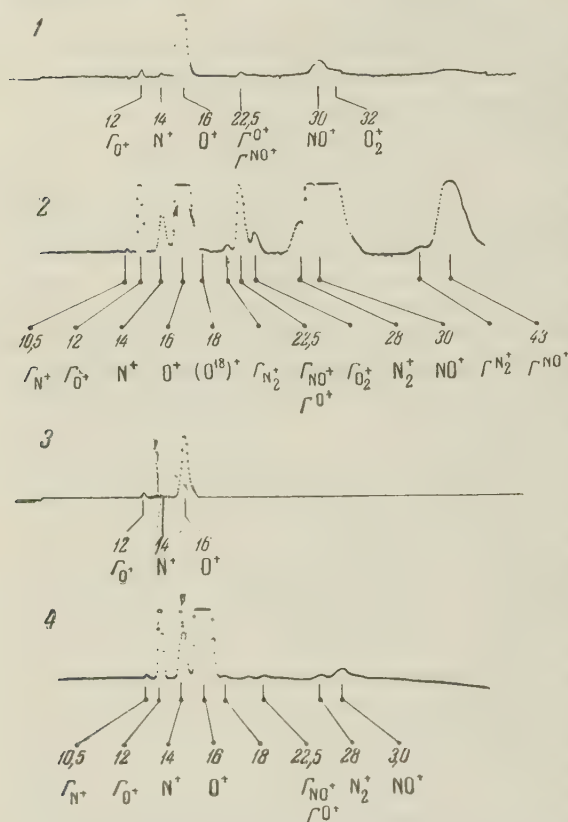


Рис. 1. Записи массовых спектров ионов, полученные 23 V 1958 г. около 9 час. по московскому времени. 1 и 2 — высота 230 км, широта 55° с. ш. (1 — по каналу низкой чувствительности, 2 — высокой чувствительности); 3 и 4 — высота 350 км, широта 64° с. ш. (3 — по каналу низкой чувствительности, 4 — высокой чувствительности). Пики помечены в соответствии со сделанной идентификацией. Основные (истинные) пики обозначены соответствующими химическими символами, гармонические (ложные) пики помечены буквой Γ с индексом (например, легкая гармоника атомарного кислорода обозначена ΓO^+ , атяжелая гармоника атомарного кислорода ΓO^+)

с пиком ионов окиси азота NO^+ . Пики с массовыми числами 32 и 28 естественно приписать ионам молекулярного кислорода O_2^+ и молекулярного азота N_2^+ . Несмотря на то, что полученные три тяжелых пика разрешены неполностью, их присутствие в спектрах является совершенно очевидным.

Прочие пики, имеющиеся в спектрах, представленных на рис. 1, должны быть отнесены к гармоническим (ложным).

Интенсивности всех массовых пиков удобно сравнивать с интенсивностью пика атомарного кислорода O^+ , поскольку он, как уже сообщалось (3), преобладает на высотах от 225 до 980 км. Интенсивность пика атомарного азота

После введения поправки, учитывающей скорость спутника согласно формуле (1), массовые числа пиков, принятых за основные, отличались от целочисленных четных значений на некоторую долю атомной единицы массы. Эта разница была приписана влиянию отрицательного заряда спутника. Для двух дней (22 и 24 V) отрицательный потенциал спутника, определенный по этим данным, в среднем [по участку витка, на котором производились измерения, составлял соответственно —2,2 и —3,6 в.

Во всех спектрах преобладающим по интенсивности является пик, массовое число которого было близко к 16. На основании этого данный пик был отождествлен с пиком ионов атомарного кислорода O^+ . Вторым по интенсивности легким пиком является пик с массовым числом 14, который естественно отождествить с пиком ионов атомарного азота N^+ . Слабый пик массы 18 следует приписать ионам изотопа кислорода с атомным весом 18 ($O^{18}+$). В спектрах, полученных на высотах в области перигея, хорошо заметной является группа тяжелых пиков с массовыми числами 32, 30 и 28. Наиболее интенсивным среди них является пик с массовым числом 30, который должен быть отождествлен с пиком ионов окиси азота NO^+ . Пики с массовыми числами 32 и 28 естественно приписать ионам молекулярного кислорода O_2^+ и молекулярного азота N_2^+ . Несмотря на то, что полученные три тяжелых пика разрешены неполностью, их присутствие в спектрах является совершенно очевидным.

отношению к атомарному кислороду меняется в зависимости от высоты географической широты в пределах от 1,3 до 8—10%. Соответствующая зависимость представлена на рис. 2. Разброс точек на графике рис. 2А вы-

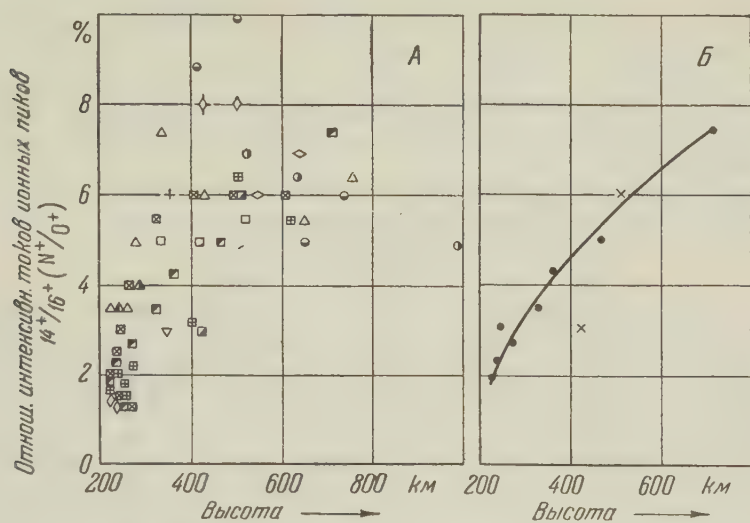


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности ионных пиков атомарного азота в зависимости от высоты. А — по данным 12 витков с 18 по 24 V 1958. г., Б — по данным 2 витков 23 V 1958 г.

зависит не случайными погрешностями измерений, а отражает реальные изменения состава ионосферы от дня ко дню и от витка к витку. Это можно видеть на графике рис. 2Б, который использует данные одного дня. Видно, что точки, соответствующие одному витку, ложатся с малым разбросом на плавную кривую, а точки, полученные на последующем витке, уже более

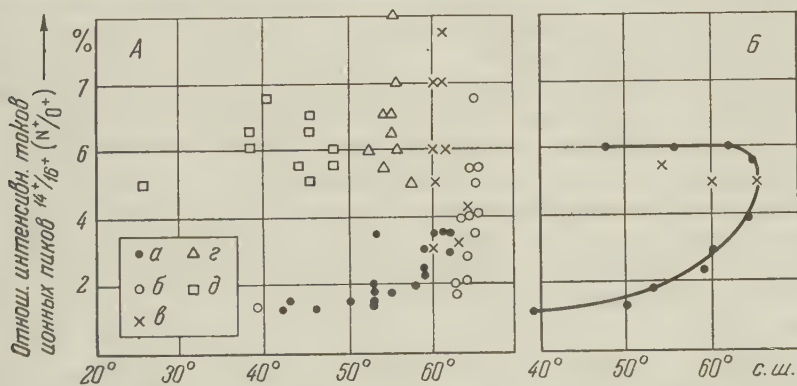


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности ионных пиков атомарного азота в зависимости от географической широты. А — по данным 12 витков с 18 по 24 V 1958 г.: а — 225—250 км; б — 251—350 км; в — 351—450 км; г — 451—600 км; д — 601—980 км. Б — по данным 2 витков 21 V 1958 г.

значительно отличаются от проведенной кривой. Следует иметь в виду, что рис. 2 по причинам, указанным выше, не иллюстрирует чисто высотного изменения состава ионосферы, так как одновременно меняется и географическая широта.

На рис. 3 приведены данные о широтной зависимости отношения токов ионов атомарного азота и атомарного кислорода. Весь диапазон высот разбит на пять интервалов. Видно, что для интервалов 225—250 км и 251—

350 км относительная концентрация ионов атомарного азота значительно возрастает при переходе из области широт 30° — 50° в область 55° — 65° с. ш. Для высот 351—450 км широтная зависимость не может быть выявлена из-за того, что широта в этом интервале меняется мало. Для еще больших высот 451—980 км можно сделать заключение, что относительная концентрация ионов атомарного азота либо перестает зависеть от широты, либо эта зависимость становится более слабой, сохраняя качественно тот же характер, что и для меньших высот. Разброс точек отражает изменения состава от витка к витку и от дня ко дню. Это подтверждается рис. 3Б, использующим данные одного дня.

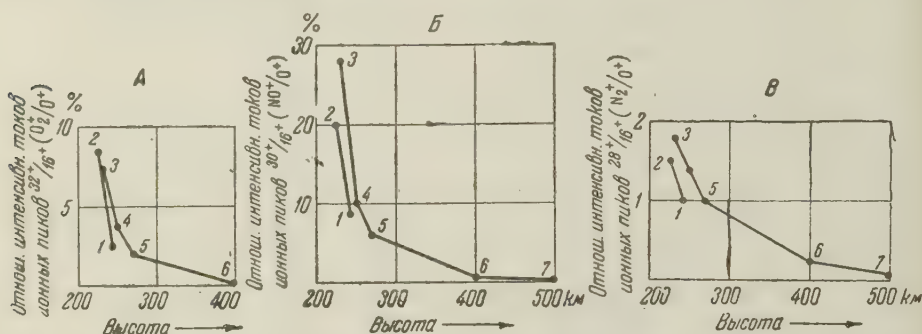


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности ионных пиков в зависимости от высоты и географической широты (по данным одного витка 22 V 1958 г.): А — окиси азота, Б — молекулярного кислорода, В — молекулярного азота. Точки перенумерованы в порядке возрастания географической широты: 1, 2 — южные широты (до перигея), 3—7 — северные широты (после перигея)

Высотные зависимости относительных концентраций тяжелых молекулярных ионов кислорода, азота и окиси азота имеют примерно одинаковый характер. На высоте перигея относительные интенсивности соответствующих ионных пиков максимальны и довольно быстро падают с высотой. Самым интенсивным среди них является ион окиси азота. Характерные графики зависимости от высоты относительных интенсивностей молекулярных пиков O₂⁺, NO⁺ и N₂⁺ (по отношению к O⁺) приведены на рис. 4. Особенностью этих кривых является то, что все они отчетливо распадаются на две ветви: южную и северную. Южная ветвь проходит ниже северной, что указывает на широтную зависимость относительных концентраций ионов NO⁺, O₂⁺ и N₂⁺. С увеличением широты концентрации ионов окиси азота, молекулярного кислорода и молекулярного азота возрастают по отношению к концентрации ионов атомарного кислорода.

Пик ионов молекулярного кислорода прослеживается до максимальной высоты 400 км (относительная интенсивность O₂⁺/O⁺ ~ 0,1%), а пики ионов окиси азота и молекулярного азота — до высоты 500 км. На высотах 400—500 км интенсивности пиков NO⁺ и N₂⁺ по отношению к O⁺ становятся примерно одинаковыми и равными 0,2 ÷ 0,1%. Выше 500 км молекулярные ионы перестают обнаруживаться, и ионосфера с точностью до 0,1% становится чисто атомарной, кислородно-азотной.

Считаю приятным долгом выразить признательность руководителю лаборатории Б. А. Миртову за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов, а также сотрудникам лаборатории С. В. Васюкову А. А. Перно и Р. П. Ширшову за большую помощь при обработке обширного экспериментального материала.

Институт прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. Г. Истомин, Сборн. Искусственные спутники Земли, в. 3, 1958
- 2 Б. А. Миртов, В. Г. Истомин, Усп. физ. наук, 63, в. 1, 227 (1957), * В. Г. Истомин, Сборн. Искусственные спутники Земли, в. 2, 1958, стр. 32.

А. А. ВАСИЛЬЕВ

О ПРИМЕНЕНИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННЫХ КОЛЕБАНИЙ

(Представлено академиком А. Л. Минцем 2.VII 1959)

Частотно-модулированные релаксационные генераторы (ч. м. р. г.) имеют большие потенциальные возможности и могут найти широкое применение в технике частотной модуляции. В последние годы появились работы, посвящающие применение ч. м. р. г. в системах телеизмерения ⁽¹⁾ и преобразования данных из непрерывной формы в дискретную ⁽²⁾, в интегрирующих устройствах ⁽³⁾ и т. д. В настоящем сообщении показано, что с помощью ч. м. р. г. можно осуществить основные операции, необходимые в технике частотной модуляции.

Релаксационные колебания при постоянной частоте следования импульсов могут быть описаны при помощи периодической функции времени. Для того чтобы перейти к случаю частотной модуляции, рассмотрим периодическую с периодом 2π функцию Π аргумента φ .

Пусть аргумент φ является в свою очередь функцией независимой переменной t . Если φ линейно зависит от t , $\varphi(t) = \omega_0 t$, то функция $\Pi[\varphi(t)]$ периодически с периодом $2\pi/\omega_0$ зависит от переменной t . При произвольной зависимости φ от t функция $\Pi[\varphi(t)]$ в общем случае уже не будет периодической относительно переменной t .

Будем называть ⁽⁴⁾ мгновенной частотой колебания $\Pi[\varphi(t)]$ величину $f = \frac{1}{2\pi} \frac{d\varphi(t)}{dt}$ а функцию $\varphi(t)$ — мгновенной фазой. Если $f(t) = f_0 = \text{const}$, то определенная таким образом мгновенная частота совпадает с частотой следования импульсов. Понятие мгновенной частоты для колебаний вида

$$\Pi[\varphi(t)] = \sin \varphi(t) \quad (1)$$

равно используется в технике частотной модуляции ⁽⁵⁾. Приведенное выше определение включает в рассмотрение также колебания, отличные от (1).

Обычные релаксационные генераторы, например мультивибратор или флоклинг-генератор, способны изменять частоту следования при изменении напряжения смещения или другого управляющего напряжения. Однако точки зрения получения высокой стабильности и линейности модуляционной характеристики существенные преимущества имеют ч. м. р. г. с одним ^(4,6) или с двумя переключаемыми интеграторами ⁽²⁾.

Принцип действия ч. м. р. г. с одним интегратором, треугольная форма выходного напряжения $\Pi(\varphi)$ которого, как это будет показано дальше, оказывается предпочтительной, заключается в следующем. Интегратор 2 (см. рис. 1) подключается при помощи электронного ключа 1 к входным напря-

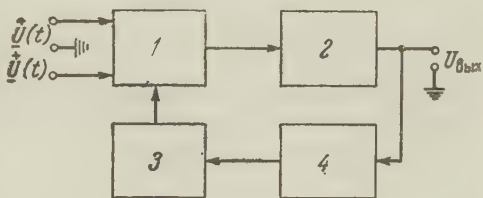


Рис. 1

жениям $+U(t)$ и $-U(t)$. Электронный ключ 1 управляется триггером 4 который в свою очередь управляется амплитудным селектором 3. Ключ подключает на вход интегратора напряжения $+U(t)$ и $-U(t)$, когда выходное напряжение интегратора, изменяясь, доходит до уровней селектирования амплитудного селектора $+U_0$ и $-U_0$.

Для напряжения $U_{\text{вых}}$, считая интегратор идеальным, имеем

$$\frac{U_{\text{вых}}}{U_0} = \Pi[\varphi(t)], \quad \varphi(t) = \frac{\pi \int U(t) dt}{RCU_0},$$

где Π — периодическая (см. рис. 2) с периодом 2π функция аргумента φ .

В соответствии с данным выше определением, мгновенная частота равна

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\varphi(t)}{dt} = \frac{\pi U(t)}{RCU_0}. \quad (2)$$

Треугольная форма выходного напряжения генератора является предпочтительной с той точки зрения, что путем нелинейного преобразования из нее могут быть легко получены колебания другой формы. Например, для преобразования треугольной формы в синусоидальную можно применить диодную схему линейной аппроксимации. При помощи схемы с 6 диодами и 3 сопротивлениями можно получить точность приближения к синусоидальной форме около 1%. При большем числе диодов можно получить и более хорошее приближение, так что

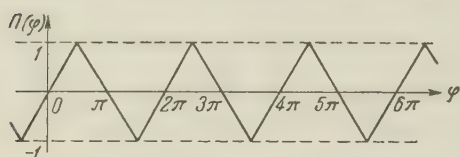


Рис. 2

$$\frac{\pi U_1(t)}{2U_0} = \sin \varphi(t) + \Delta(t),$$

где $\Delta(t)$ — функция, стремящаяся к нулю при увеличении числа аппроксимирующих отрезков; $U_1(t)$ — напряжение на выходе аппроксимирующей схемы. Функция $U_1[\varphi(t)]$ может быть разложена в ряд по $e^{jn\varphi(t)}$, коэффициенты которого при постоянной мгновенной частоте образуют обычный спектр этой функции. Так как в данном случае $U_1(\varphi)$ состоит из набора линейных отрезков с изломами в конечном числе точек (в пределах одного периода), то отыскание коэффициентов разложения $U_1(\varphi)$ в ряд Фурье существенно упрощается, особенно при использовании так называемого упрощенного способа вычисления коэффициентов Фурье (?).

В некоторых случаях необходимо иметь два или более сдвинутых по фазе колебания. Такой сдвиг может быть получен путем применения дополнительной схемы, аналогичной изображенной на рис. 1, но с амплитудным селектором, подключенным к выходу интегратора основной схемы и с измененными по сравнению с $+U_0$ и $-U_0$ уровнями селектирования. Например, если амплитудный селектор, управляющий ключом дополнительной схемы будет выдавать импульсы в те моменты, когда треугольное выходное напряжение основного интегратора проходит через нулевое значение, то на выходе интегратора дополнительной схемы будет генерироваться напряжение, сдвинутое на $\pi/2$ относительно основного. Если это напряжение подвергнуть нелинейному преобразованию, аналогичному тому, о котором было сказано выше, то обе схемы вместе будут генерировать пару функций $\sin \varphi(t)$ и $\cos \varphi(t)$.

Рассмотрим в заключение диапазонное умножение мгновенной частоты частотно-модулированных релаксационных колебаний. Это важно, например, для получения стабильной модуляционной характеристики в области высоких частот, так как непосредственное генерирование высокочастотных колебаний с помощью высокочастотного ч. м. р. г. дало бы худшую

стабильность характеристики, чем при умножении частоты низкочастотного ч. м. р. г. Это объясняется, в частности, большим влиянием на высокой частоте непостоянства интервала времени, в течение которого переключаются ключи.

Устройство, осуществляющее диапазонное умножение мгновенной частоты колебаний $\Pi(\varphi)$ треугольной формы, может быть выполнено, например, по блок-схеме, изображенной на рис. 3. Положительная часть колебания $\pi(\varphi)$ (рис. 4) проходит через диод D_1 в точку А. Фазоинвертер 1 имеет коэффициент передачи, равный -1 , и поэтому диод D_2 заперт при положительном напряжении на входе фазоинвертера.

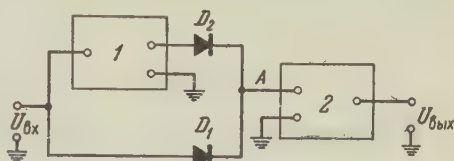


Рис. 3

При отрицательном напряжении на входе запирается диод D_1 . Колебание $\Pi_1(2\varphi)$ в точке А изображено пунктирной линией на рис. 4. На выходе усилителя 2, имеющего коэффициент передачи, равный 2, и вычитающего постоянную составляющую из входного сигнала, получается колебание $\Pi_2(2\varphi)$ треугольной формы (рис. 4) с мгновенной частотой, в 2 раза большей исходной. Можно осуществить, оче-

видно, последовательное включение подобных каскадов умножения, а при помощи более сложной схемы получить коэффициент умножения, больший 2, и в одном каскаде. Из изложенного следует, что и при построении схем умножения мгновенной частоты треугольная форма колебания $\pi(\varphi)$ является предпочтительной. Если требуемое

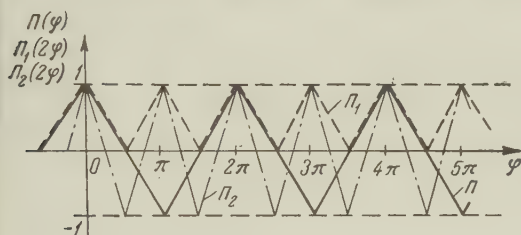


Рис. 4

высокочастотное колебание должно иметь форму, отличную от треугольной, например синусоидальную, то необходимое для этого преобразование должно быть осуществлено с помощью диодной аппроксимирующей схемы после умножения.

Автор выражает благодарность С. М. Рытову и С. М. Рубчинскому за обсуждение работы и советы.

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. J. Gray, V. P. Gurske, W. E. Morrow, Electronics, **26**, № 9, 165 (1953).
- ² S. Rigby, Electronics, **29**, № 1, 152 (1956).
- ³ E. W. Fuller, L. U. Hibbard, J. Sci. Instr., **31**, № 2, 36 (1954).
- ⁴ А. А. Васильев, Отчет № 346, Радиотехн. инст. АН СССР, 1958.
- ⁵ B. Van der Pol jr, Inst. Electr. Eng., **93**, 111, № 23, 153 (1946).
- ⁶ E. Kettel, Arch. d. Elektrotechn. Übertragung., **13**, № 3, 95 (1959).
- ⁷ J. F. Gibbous, Proc. Inst. Rad. d. Eng., **45**, 2, 243 (1957).

М. Г. ГОНИКБЕРГ, Д. С. ЦИКЛИС и А. А. ОПЕКУНОВ

К ВОПРОСУ ОБ УПРОЧНЕНИИ СОСУДОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 VII 1959)

Разрыв сосуда высокого давления происходит в тот момент, когда напряжения, возникающие под действием внутреннего давления в стенках сосуда, достигают определенной величины, значение которой зависит от прочности материала, примененного для изготовления сосуда.

Обычно расчет сосуда сводится к определению того давления, при котором напряжение на внутренней стенке достигает предела текучести материала. Приближенное решение этой задачи дается многочисленными теориями прочности. Из опыта известно, что толстостенные сосуды выдерживают до разрыва значительно большее, чем вычисленное по этим теориям, давление. Это происходит вследствие того, что при пластической деформации происходит значительное упрочнение материала, а в так называемой пластической зоне улучшается распределение напряжений ⁽¹⁾. Однако даже для лучших современных сталей давление разрыва сосудов, у которых пластический слой распространен на всю толщину стенки, не превышает 20 000—25 000 кг/см². Чтобы увеличить давление, которое может выдержать сосуд, нужно либо снизить напряжения в стенках сосуда, либо иметь для его постройки материалы, обладающие гораздо большей прочностью, чем современные стали.

Для снижения напряжений в стенках сосуда применяют различные приемы, неоднократно описанные в литературе, — это методы гидравлической и механической поддержки, метод сосредоточения основной нагрузки на площади, окруженной большими массами ненагруженного материала, и др. ⁽¹⁾.

В последнее время важным направлением в конструировании аппаратуры высокого давления явился прием замены в конструкциях напряжений растяжения напряжениями сжатия. При этом используется то обстоятельство, что прочность на сжатие таких материалов, как карбид вольфрама и твердые стали, в 3—4 раза больше прочности на растяжение. Этот принцип применен, например, в конструкции, которая известна под названием тетраэдрической наковальни ⁽²⁾, и позволяет уже сейчас создавать давления в 200 000 ат в сочетании с весьма высокими температурами внутри аппарата.

В названной конструкции четыре поршня движутся в высоковязкой среде (пирофилите) по направлению к общему центру. Треугольные плоские торцы этих поршней, между которыми находятся поддерживающие их прослойки из пирофилита, образуют тетраэдрический «сосуд» высокого давления. Таким образом, в конструкции тетраэдрической наковальни решены две основные проблемы — поддержка движущегося поршня и создание «сосуда» высокого давления, поддерживающего чрезвычайно большие напряжения и высокие температуры.

Однако две указанные проблемы могут решаться и отдельно с использованием того же принципа, который положен в основу тетраэдрической наковальни. Не останавливаясь на поддержке поршня, рассмотрим вопрос

создании высокопрочного сосуда высокого давления. Напомним, как р-
тает толстостенный сосуд при давлениях, превышающих предел проч-
ности материала. На внутренних волокнах сосуда при этом образуется
пластический слой, в котором эквивалентные напряжения имеют постоян-
но величину, не зависящую от давления. При росте внутреннего давления
увеличивается только толщина пластического слоя. Цилиндр оказывается
как бы разделенным на два слоя — пластический и упругий. Последний
держивает пластический слой от разрыва. По мере утончения упругого
слоя вследствие распространения пластиче-
ского слоя на все большую толщину стенки
упругий слой при каком-то давлении разры-
вается, после чего наступает разрыв всего
аппарата. Опыт показывает, что, действи-
тельно, сосуды высокого давления разрыва-
ются именно снаружи.

Теперь представим себе сосуд высокого
давления, изготовленный из двух слоев: внеш-
него упругого банджа 1 и внутреннего слоя,
состоящего из нескольких твердых клиньев 2
(рис. 1). Нетрудно заметить, что материал
клиньев работает не на растяжение, а на
сжатие, вследствие чего клинья могут выдер-
жать значительно большее давление, чем
стенки обычного сосуда. Давление на внут-
ренней поверхности клинового цилиндра (т. е. цилиндра, образованного

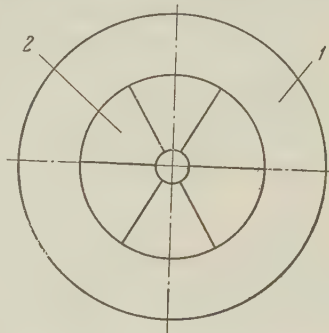


Рис. 1. Принцип построения
клинового сосуда

пришлифованных друг к другу клиньев) распространяется по телу
клиньев и передается на его наружную поверхность. При этом величина
напряжения уменьшается
(в пределе, при отсутствии
трения между клиньями) в
 R/r раз, где R и r — большой
и малый радиусы клиньев*.

На основе этого принципа
нами был сконструирован и
построен аппарат с сосудом
высокого давления, схема
которого изображена на
рис. 2. В стальной бандж 4
помещены четыре тщательно
пришлифованных друг к дру-
гу клина 3 со сферическими
поверхностями, составляю-
щих сосуд высокого давле-
ния. Снизу аппарат закрыт
пробкой 5. Сверху в канал, об-

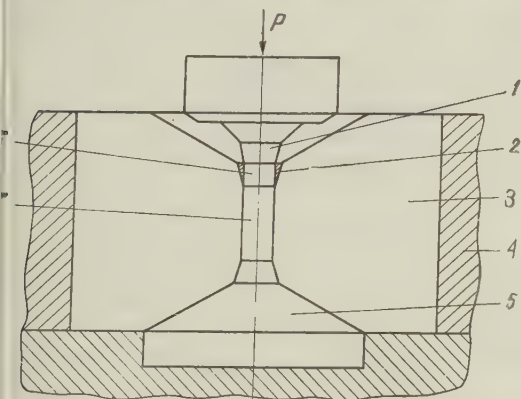


Рис. 2. Схема конструкции аппарата с клиновым
сосудом

разделенный клиньями, вставлен небольшой стальной цилиндрический пор-
шень 6. Давление на этот поршень создается коническим поршнем 1. Форма
этого поршня избрана из следующих соображений. Известно, что в об-
ъектах, подвергаемых осевой нагрузке, геометрически наиболее благоприят-
ной формой является усеченный конус. Он противостоит большим давле-
ниям, чем цилиндр той же площади поперечного сечения вследствие того,
что атомы на усеченной поверхности имеют механические связи, распростра-
няющиеся веерообразно по мере увеличения площади по направлению к ос-
нованию конуса. По этой же причине нами применена форма клиньев, близ-
кая к усеченному конусу.

* Следует отметить, что мысль о применении подобных клиньев в аппаратуре высокого
давления была впервые высказана Р. В. Мильвицким⁽³⁾, но не получила в свое время прак-
тического осуществления.

В канале находится пирофилитовый цилиндр 7, внутри которого помещен исследуемый образец. При движении поршня давление внутри канала быстро возрастает, достигая максимума в конце хода поршня. В этот момент конус поршня закрывает клиновой сосуд, образуя компактный комплекс, способный в данной конструкции выдержать давление свыше 50 000 ат. в сочетании с высокой температурой.

В описанной конструкции цилиндрический и конический поршни 6 и 7 работали почти без поддержки (если не считать свинцовых колец 2), что позволяло судить о величине достигаемого давления по перемещению поршня. На рис. 3 представлены результаты одного из таких опытов, в котором

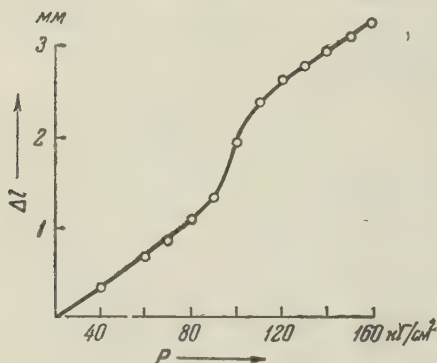


Рис. 3. Полиморфный переход висмута в координатах смещение поршня — давление на прессе мультипликатора

внутри пирофилитового цилиндра был помещен небольшой цилиндр из висмута. Полиморфное превращение висмута, происходящее при давлении около 25 000 ат. и сопровождающееся уменьшением объема, ясно видно по излому кривой в координатах смещение поршня — давление на прессе мультипликатора.

Из рассмотрения рис. 3 следует, что в этом опыте было достигнуто максимальное давление, превышающее почти вдвое давление превращения висмута. Следует отметить, что неоднократно проведенные в аппарате описанной конструкции опыты при давлениях около 50 000 ат. и температурах до 1500° в течение многих

часов не оставили никаких заметных изменений на внутренней поверхности клиньев, образующих канал сосуда высокого давления.

Предел достижимых давлений в аппаратуре описанного типа может быть очевидно, повышен при условии применения поддержки движущего поршня, изготовления поршней и клиньев из твердых сплавов и, в случае необходимости, создания механической поддержки клиньев по известным методам.

В работе принимал участие М. Д. Пушкинский.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Государственный институт
азотной промышленности

Поступило
30 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. С. Ц и к л и с, Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, изд. 2-е, 1958. ² Н. Т. Н а л ь, Rev. Sci. Instr., 29, № 4, 267 (1958). ³ Р. В. М и л ь и ц к и й, Хим. маш., № 1, 31 (1938).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР С. Н. ЖУРКОВ и А. В. САВИЦКИЙ]

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Систематическое изучение температурно-временной зависимости прочности твердых тел (¹⁻⁴) показало, что время до разрыва образца под растягивающей нагрузкой определяется формулой

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (1)$$

где τ — долговечность, т. е. время от начала нагружения до разрыва образца; σ — напряжение; T — температура. Прочностные свойства твердого тела, в соответствии с этой закономерностью, определяются параметрами τ_0 , γ и U_0 , где U_0 — потенциальный барьер процесса разрушения. Было показано, что для чистых металлов Zn, Al, Ag, Ni и Pt значение U_0 по величине совпадает с энергией сублимации этих металлов, т. е. с энергией связи атомов в кристаллической решетке.

Ряд исследователей считают, что долговечность материала под нагрузкой τ определяется временем, необходимым для роста «зародышевых» трещин (⁴), которые, как полагают, имеются в теле еще до приложения к нему нагрузки или возникают в нем в результате движения дислокаций при пластическом деформировании образца (^{6,7}). Вопрос о механизме роста трещин еще не решен, хотя этой проблеме посвящена ряд работ (^{8-12, 18, 19}). Наиболее полно рассмотрены механизмы, связывающие процесс разрушения с диффузионной подвижностью атомов в твердом теле.

Б. Я. Пинес (^{11, 12}), исходя из предположения, что распространение трещины происходит за счет притока к ее устью диффундирующих из объема вакансий, получил теоретическое выражение для долговечности под нагрузкой, по виду совпадающее с найденным экспериментально (см. формулу (1)). Однако величина энергии активации, определяющая скорость роста трещин, по данным этой работы равняется энергии самодиффузии, что на 20—30 % меньше найденной экспериментально (²).

Настоящая работа поставлена с целью проверки диффузионной теории роста трещин, приводящих к разрыву образца. Для этого из температурно-временной зависимости прочности определялась энергия активации процесса разрушения U_0 , которая затем сопоставлялась с полученными нами (методами радиоактивных индикаторов) энергиями сублимации и самодиффузии.

Во всех измерениях использовалось одно и то же поликристаллическое серебро, содержащее 99,99 % Ag. Зависимость долговечности τ от растяги-

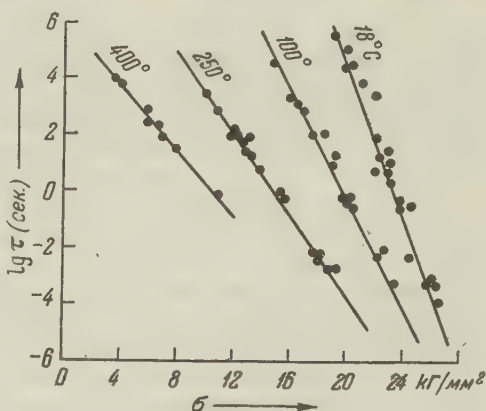


Рис. 1. Зависимость долговечности от напряжения для чистого серебра

вающего напряжения σ изучалось на образцах, вырубленных из тонкой пластины серебра в форме двойной лопатки. Измерения проводились в широком температурном и временном интервалах методом, разработанным в (2, 4).

Полученные данные (рис. 1) хорошо удовлетворяют формуле (1). Вычисленные значения коэффициентов τ_0 , γ и U_0 приведены в табл. 1.

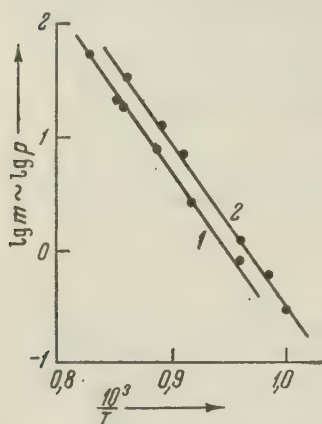


Рис. 2. Зависимость скорости испарения серебра от температуры для чистого серебра (1) и сплава серебра с алюминием (2). m — скорость испарения — пропорциональна упругости пара p

и энергии самодиффузии E_a , на что уже указывалось в работе одного из авторов данной статьи (2), то оно не может быть объяснено экспериментальными ошибками.

Совокупность этих результатов дает основание, по нашему мнению, сомневаться в справедливости диффузионного механизма роста трещин, приводящих к разрыву образца.

Чтобы еще раз убедиться, действительно ли разрушение твердого тела не связано с происходящими в нем диффузионными процессами, была предпринята попытка показать, что энергия U_0 не только количественно, но и качественно расходится с энергией самодиффузии.

Таблица 1

	τ_0 , сек.	γ , $\frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}^2}{\text{г} \cdot \text{ат} \cdot \text{КГ}}$	U_0 , ккал/г-ат.	λ , ккал/г-ат.	E_a , ккал/г-ат.
Ag	10^{-13}	1,9	62	66	46,0
Ag+5ат. % Al	10^{-13}	1,7	64	67	31,8

Известно, что малая добавка примеси к металлу заметно меняет его энергию самодиффузии, оставляя практически неизменной энергию сублимации основного компонента (17). В зависимости от того, изменится ли в сплаве энергия разрушения подобно изменению энергии самодиффузии, будет решен вопрос о наличии связи между ними.

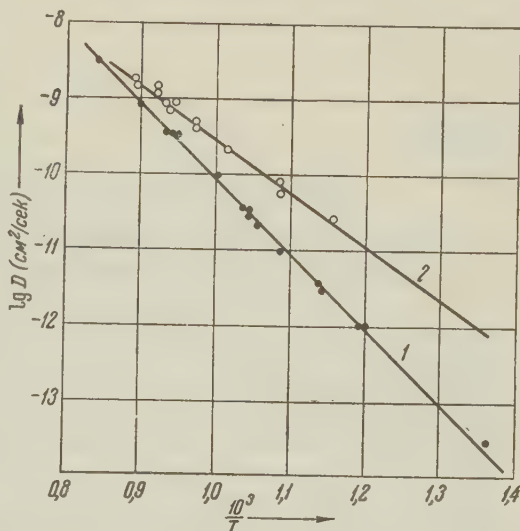
Был изучен твердый раствор серебра с 5 ат.% алюминия. Для этого сплава были определены интересующие нас константы U_0 , λ и E_a , которые определялись теми же методами, что и в случае чистого серебра. Результаты измерений показаны на рис. 2, 3 и 4. Рассчитанные по этим данным энергии активации для разрушения, сублимации и самодиффузии сведены в табл. 1.

Сопоставление энергетических констант, полученных для чистого серебра и сплава, показывает, что энергия самодиффузии при добавлении в се-

энергия разрушения снизилась на 30%, в то время как энергия разрушения и энергия сублимации остались неизменными. Это указывает на отсутствие корреляции между энергией разрушения U_0 и энергией самодиффузии E_a .

Следует добавить, что если бы потенциальный барьер U_0 определялся диффузией, то понижение энергии активации процесса самодиффузии в сплаве (см. табл. 1) привело бы, как это следует из формулы (1), к резкому понижению прочностных свойств твердого раствора. К этому же привело бы и наблюдаю-

рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии серебра от температуры. — для чистого серебра, $D = 0,7 \exp(-46000/RT)$ см²/сек; 2 — для сплава серебра с 5 ат. % алюминия $D = 2,3 \cdot 10^{-3} \exp(-31800/RT)$ см²/сек



ся на опыте (рис. 3) увеличение диффузионной подвижности атомов сплаве по сравнению с чистым металлом. Однако в действительности наблюдается обратное: малая добавка алюминия приводит не к понижению прочности, а к значительному упрочнению твердого раствора (ср. рис. 1 и 4).

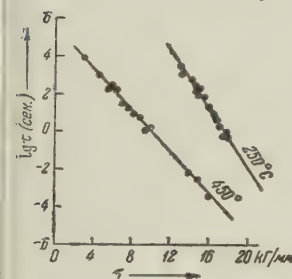


Рис. 4. Зависимость долговечности от напряжения для твердого раствора серебра с алюминием

Таким образом, энергия активации процесса механического разрушения не совпадает с энергией самодиффузии как по величине, так и по характеру своего изменения; между самодиффузией и долговечностью не обнаруживается связи, вытекающей из диффузионной теории разрушения⁽¹¹⁾. Все это указывает на то, что рост трещины в твердом теле не связан с диффузионной подвижностью атомов. Более того, отсутствие корреляции между диффузией и процессом разрушения делает этот вывод справедливым также и по отношению к другим предлагаемым механизмам, основанным на допущении определяющей роли диффузии в разрушении металлов^(9-12, 18, 19).

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
20 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ, 23, 1677 (1953).
- ² С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ДАН, 101, № 2, 257 (1955).
- ³ С. Н. Журков, Т. П. Санфирова, ЖТФ, 28, в. 8, 1719 (1958).
- ⁴ С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, 25, 66 (1955).
- ⁵ С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, 27, в. 6, 1248 (1957).
- ⁶ N. F. Mott, Phil. Mag., 43, 1151 (1952).
- ⁷ A. N. Stroh, Proc. Roy. Soc., A, 223, 404 (1954).
- ⁸ Г. М. Бартнев, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 53 (1955).
- ⁹ И. Я. Дехтяр, К. А. Осипов, ДАН, 104, № 2 (1955).
- ¹⁰ И. А. Одинг, В. С. Иванова, ДАН, 103, № 1, 77 (1955).
- ¹¹ Б. Я. Пинес, Физ. тверд. тела, 1, № 2, 265 (1959).
- ¹² Б. Я. Пинес, ЖТФ, 25, № 8, 1399 (1955).
- ¹³ А. А. Жуховицкий, М. Е. Яницкая, С. Н. Крюков, ЖФХ, 29, в. 7, 1338 (1955).
- ¹⁴ Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахин, В. И. Лебедев, ДАН, 112, № 4, 700 (1957).
- ¹⁵ С. Е. Birchenall, H. M. Schadal, J. Metals, 5, 188, 1134 (1950).
- ¹⁶ П. Л. Грузин, Д. Ф. Литвин, ДАН, 94, № 1, 41 (1954).
- ¹⁷ А. А. Жуховицкий, М. Е. Яницкая, С. З. Бокштейн, ДАН, 12, № 4, 720 (1957).
- ¹⁸ J. N. Greenwood, J. Iron and Steel Inst., 171, 380 (1952).
- ¹⁹ C. Crussard, J. Friedel, Symposium on Creep and Fracture of Metals at High Temperatures, 31 V, 1 VI, 2 VI, 1954.

Л. И. АНЦУС и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕН-ПРОПАНОВЫХ СМЕСЕЙ НАД ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ НА КИЗЕЛЬГУРЕ

В ряде предыдущих исследований ⁽¹⁾ нами была изучена полимеризация пропилена и его смесей с пропаном над хлористым цинком. Были найдены оптимальные условия полимеризации пропилена на тримере показано, что $ZnCl_2$ дает более разветвленные нонаны, нежели H_3PO_4 , в результате чего над $ZnCl_2$ были получены более высокооктановые нонаны (гидрированием соответствующих ноненов). Было определено строение ноненов и установлен механизм полимеризации. Далее было найдено, что при уменьшении скорости пропуска пропилена выход додециленовой фракции над $ZnCl_2$ может быть повышен до 65%, однако при этом повышается и степень неопределенности полимеризата, вследствие образования диолефиновых углеводородов. При еще большем снижении объемной скорости, достигаемом разбавлением пропаном, было обнаружено протекание над $ZnCl_2$ новой реакции дегидроциклизации, с образованием с выходом до 30% бензола и изопропилбензола ⁽²⁾ (вероятно, вследствие подмеси к газу сернистых соединений, образующих ZnS). Интересно отметить, что над H_3PO_4 , в аналогичных условиях, не удалось получить ароматических углеводородов; более того, оказалось, что здесь снижение объемной скорости ведет к противоположной реакции — к образованию предельных углеводородов, сопровождаемому отложением угля на катализаторе (см. данные табл. 1). Таким образом, было выяснено, что $ZnCl_2$ и H_3PO_4 являются принципиально различными катализаторами по отношению к олефинам.

Задачей настоящего исследования мы поставили изыскание условий полимеризации пропилен-пропановых смесей без образования предельных углеводородов и отложения угля при использовании промышленного катализатора — фосфорной кислоты на кизельгуре. Из приводимых ниже экспериментальных данных видно, что важнейшее влияние на характер полимеризации, выход полимеризата и его фракционный состав оказывает объемная скорость процесса. Оптимальные значения последней зависят от соотношения между пропиленом и пропаном в исходном газе и от температуры полимеризации. При 83% пропилене и объемной скорости 2—2,5 литра на 1 литр катализатора в час — выход полимеризата достигал 2—5 литра в час. При меньшей объемной скорости, 1 литр на 1 литр катализатора в час, — выход полимеризата упал до 0,7 литра. Интересно отметить, что в случае $ZnCl_2$ в этих же условиях выход полимеризата достигал лишь 0,3 литра. При 50% пропилене при объемной скорости 2,0—3,2 объемных выхода полимеризата колебался в пределах от 0,86—1,2 литра, т. е. был, как и следовало ожидать, несколько меньшим. Однако в этих условиях выход целевой фракции (тетра- и пентамеров) увеличился в 1,5—2 раза и достигал уже 44—48%, при однократном пропуске (без рециркуляции). Оптимальная температура полимеризации в продукты олефинового характера, при вышеуказанных условиях опытов, составляла 175—200°. Интересно отметить, что не только при температуре $>220^\circ$ — даже при высоких объемных скоростях (2,0—3,0), — но и при низких температурах (150°) — в случае малых объемных скоростей (0,6—0,7) — наблюдается диспропор-

№№ опы- тов	Объемн. скорость в литр. на 1 л/кат. в час	Выход в мл. на 1 кг/кат. в час	Тетра- и пента- меры (фр. с т. кип. >150°) на полимеризат, %	Измен. характ. полимеризата при длит. работе катализатора
1	1,0	766	25—30	83% пропилен
2	1,71	1,141		Содержание предельных н
3	2,47	1,654		увелич., конверсия колич. 70—75% димеры и тримеры
4	0,613	312	44—48 в отход. газе 18—20% C ₃ H ₆	50% пропилен
5	1,0	458		В полимериз., получ. на ма
6	2,0	1,000		лых объемн. скор. (оп. № 4)
7	2,7	1,000		был отмечен при длительн. ра
8	3,2	1,265	52	боте рост. содерж. предельн.
9	0,410	62		в оп. № 4—6 конверс. коли
10	0,328	62		честв.; конверсия в опыте
				№ 7—8—80%
				25% пропилен
				При длит. работе увелич
				содерж. предельных; аромат
				углеводород. нет.
				50% пропилен, опыты при 150°
11	0,668	375	40—45	Отмечен рост содерж. пре
12	0,700	292		
				дельных с ростом длит. работы
				катализат.; катализатор посте
				пен. увеличив, в объеме и ста
				новится непрочным на сжати

ционирование водорода с образованием предельных углеводородов и кокса в первом случае и полимеров — во втором. Во втором случае, кроме того имеет место быстрое разбухание катализатора, по-видимому вследствие излишней влаги (удаление которой при 150° затруднено). Нетрудно видеть, что решающее значение для нормального протекания процесса и для достижения оптимальных выходов тетра- и пентамеров для газовых смесей различного состава имеет подбор для этих смесей оптимальных объемных скоростей и температуры. Наконец, следует отметить, что H_3PO_4 по сравнению с ZnCl_2 значительно медленнее отравляется сернистыми примесями в газе.

Помимо выхода целевых фракций полимеризации, значительный интерес представляет их разветвленность, причем в случае синтеза моющих желательна минимальная разветвленность полимеров, в случае синтеза поверхностно-активных веществ, наоборот, максимальная. Для оценки степени разветвленности полимеров на режимах полимеризации: 1) на тример, 2) на тетрамер, — нонановые фракции с т. кип. 130—140° были разбиты на 1° фракции, и содержание в последних метильных и метиленовых групп было определено методом инфракрасных спектров по полосе поглощения CH -групп в области 3,3 μ . Среднее содержание CH_3 -групп равнялось 5, а CH_2 -групп 2, в первом случае; во втором случае содержание CH_3 -групп равнялось 4, а CH_2 -групп — 3, т. е. степень разветвленности нонанов, в этом случае, при увеличении длительности контакта даже несколько уменьшилась. Правильность этого вывода была подтверждена также определением октановых чисел: 91,5 и 86,7. Ранее этот же вывод, о наличии в условиях длительного контакта так называемого обратного хода изомеризации, ведущего к уменьшению степени разветвленности, был нами сделан на основании окисления ноненов, полученных на различных режимах

первом случае был идентифицирован нонен со строением (после гидрирования): $\text{—CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, т. е. с отношением $\text{CH}_3:\text{CH}_2=5:2$; во втором случае $\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, т. е. отношением $\text{CH}_3:\text{CH}_2=4:3$.

Экспериментальная часть

Из большого числа проведенных нами опытов в табл. 1 мы включили те, которые проводились без рециркуляции с 83 %, 50 % и 25 % пропиленом при различных объемных скоростях, но при постоянном давлении (60—100 атм.) и температуре до 200° (за исключением двух опытов, проведенных при 150°). В этих опытах отложения кокса и образования предельных углеводородов не происходило и при длительной работе катализатора (свыше 100 час. при постоянном выходе полимеризата). Из более детального рассмотрения приведенных данных видно, что опыты при достаточно высоких объемных скоростях (2,0—3,0) как с 83 %, так и с 50 % пропиленом приводят к высоким выходам полимеризата. Далее, нетрудно усмотреть, что и в опытах с 83 % пропиленом, несмотря на сниженное содержание в этом случае тетра- и пентамеров (25—30 %), общий выход целевой фракции, благодаря более высоким общим выходам полимеризата, достаточно высок. Этот состав газовой смеси особенно целесообразен при наличии спроса на димер и тример. В случае полимеризации 50 % пропилена с объемными скоростями 2,0—3,0 выход тетра- и пентамеров является максимальным и достигает 50 %. При малых объемных скоростях (0,4—0,6), в случае длительной работы катализатора (150 час. и выше), отмечается постепенный рост содержания предельных углеводородов, в особенности в головных фракциях полимеризата, сопровождающийся отложением угля на катализаторе. Интересно отметить, что и снижение температуры до 150° (при объемной скорости 0,7) не устраняло роста содержания предельных углеводородов. Кроме того, при этой сниженной температуре катализатор быстро разбухал и легко раздавливался. Не дало благоприятных результатов и повышение температуры до 250°. Таким образом, оптимальной следует признать температуру 175—200°, а оптимальными объемными скоростями (как при 83 %, так и при 50 % пропилене)—объемные скорости 2—3. На нашей установке мы не могли поставить опытов со смесями пропилена с фракцией димеров и тримеров. Пропускание при 220° одних тримеров пропилена привело к выходу тетрамера в 25 % (при однократном пропуске). На новой установке ИОР из сырья, содержащего 50 % пропилена и 50 % пропана, при температуре 177—224° и давлении 50 атм., выход полимеризата составлял 1,5 литра на 1 кг катализатора в час, при содержании, за счет рециркуляции, додециленовой фракции в 80 %⁽³⁾.

Инфракрасные спектры были сняты в лаборатории Института органической химии Б. В. Лопатиным.

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

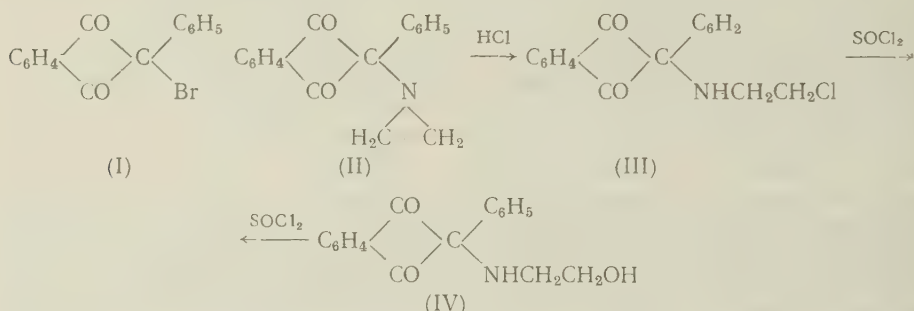
¹ Л. И. Анцус, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 6; Л. И. Анцус, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 9. ² Л. И. Анцус, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 11. ³ Г. Эглофф, Е. К. Джонс, V Международн. нефтяной конгресс, М., 1956.

А. К. АРЕН и академик АН ЛатвССР Г. Я. ВАНАГ

2-ЭТИЛЕНИМИНО-2-ФЕНИЛИНДАНДИОН-1,3

В течение ряда лет мы изучаем (¹⁻⁵) аминокпроизводные 2-замещенных индандионов-1,3. Соединения эти интересны не только теоретически, но многие из них обладают и явно выраженным физиологическим действием (⁶). В развитии этих работ мы задались целью ввести в молекулу индандионов и этилениминную группу. β-Дикетоны с этилениминной группой в активной метиленовой группе до сих пор не описаны.

Взаимодействие 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 (I) с этиленимином в эфирном растворе легко происходит уже при обыкновенной температуре, причем образуется 2-этиленимино-2-фенилиндандион-1,3 (II). Чтобы сэкономить более дорогой этиленимин, для связывания бромистого водорода можно применять и триэтиламин (⁷)



2-Этиленимино-2-фенилиндандион-1,3 представляет собой зеленовато-желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в органических растворителях. Если его раствор в абсолютном эфире насытить хлористым водородом, получается белый солеобразный осадок, который оказался HCl-солью 2-β-хлорэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (III), образовавшийся при размыкании этилениминного кольца хлористым водородом. Аналогично действуют бромистый и йодистый водород. Легкое размыкание этилениминного цикла галогеноводородом неоднократно отмечено в литературе (^{8,9}). Оно происходит и в водных растворах (^{7,10,11}). М. Ю. Лидак, С. А. Гиллер и А. Я. Медне полагают (⁷), что этилениминный цикл расщепляется кислотой в присутствии следов воды; наш опыт показывает, что размыкание цикла галогеноводородом идет и в безводной среде.

Правильность структуры (III) доказана синтезом из описанного ранее (²) 2-β-оксиэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (IV), который действием тионилхлорида переведен в (III). Как соединение, содержащее вторичную аминогруппу, оно дает соответствующее нитрозо- и ацетильное производное.

Экспериментальная часть

2-Этиленимино-2-фенилиндандион-1,3 (II). а) К раствору 10 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 в абс. эфире прибавляли

створ 4 мл этиленimina в абс. эфире. На другой день отделяли выпавший белый очень гигроскопичный осадок, и фильтрат упаривали в вакууме. Закристаллизовавшийся зеленовато-желтый осадок очищали кристаллизацией из абс. эфира. Выход 6,3 г (72,5%). Т. пл. 109—110°.

б) К раствору 5 г 2-бром-2-фенилиндандиона-1,3 в абс. эфире прибавляли раствор 1 мл этиленimina и 1,8 мл триэтиламина в эфире. Выпал белый осадок бромистоводородной соли триэтиламина (т. пл. 248°), более как в а). Выход. 3,5 г (80%). Т. пл. 109—110°. Не дает депрессии веществом, полученным по способу а).

Найдено %: N 5,59
 $C_{17}H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 5,32.

Размыкание этиленiminного цикла в 2-этиленiminо-2-фенилиндандионе-1,3. 1) Хлористым водородом. Неперекристаллизованный (II), полученный по способу а) из 3 г (I) и 5,5 мл этиленimina, растворяли в смеси абс. эфира и диоксана (1 : 1) и раствор насыщали сухим HCl. Выпавший белый осадок 16,5 г (98,3%) кристаллизовали из спирта с добавлением эфира и получили 14 г (83,5%) HCl-соли 2-β-хлорэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3. Т. пл. 218—220° (разл.)

Найдено %: N 4,02; 4,23
 $C_{17}H_{14}O_2NCl \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,17.

7 г полученной соли обливали 5% раствором соды и извлекали основание эфиром. Эфирный раствор сушили безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Маслообразный остаток при стоянии закристаллизовывался. Крупные желтые кристаллы (III) плавятся при 58—60°. Выход 4,5 г (72%). Хорошо растворяется в органических растворителях.

Найдено %: N 4,56
 $C_{17}H_{14}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,67.

2) Бромистым водородом. 2 г (II) в абс. эфире насыщали бромистым водородом. На другой день отделяли выпавший белый осадок HBr-соли 2-β-бромэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (3,2 г, 99%), т. пл. 223° (разл.) и кристаллизовали из спирта с добавлением эфира. Выход 3 г (93%), т. пл. 223° (разл.). Трудно растворяется в спирте, с водой гидролизуется.

Найдено %: N 3,24
 $C_{17}H_{14}O_2NBBr \cdot HBr$. Вычислено %: N 3,30.

Обработкой соли раствором соды аналогично предыдущему получено свободное основание. Крупные желтые кристаллы 2-β-бромэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 плавятся при 58—60° (из эфира).

Найдено %: N 4,05
 $C_{17}H_{14}O_2NBBr$. Вычислено %: N 4,07.

0,8 г основания в эфире насыщали сухим HCl. Белый осадок HCl-соли 2-β-бромэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 кристаллизовали из абс. спирта с добавлением абс. эфира. Выход 0,75 г (83,3%), т. пл. 211—213° (разл.). При растворении в воде гидролизуется.

Найдено %: N 3,86
 $C_{17}H_{14}O_2NBBr \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,68.

3) Йодистым водородом. 5,3 г (II) суспендировали в 10 мл сухого диоксана и прибавляли 8 мл конц. йодистоводородной кислоты. Осадок растворялся с разогреванием, и по охлаждении раствора выпадал белый осадок. Его промывали смесью спирта с эфиром (1 : 2). Выход 8,7 г (82,7%), т. пл. 182—184° (разл.). После кристаллизации из абс. спирта с до-

бавлением эфира получено 7,3 г (69,5%) белых кристаллов HJ-соли 2-β-йодэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3, т. пл. 183—184 (разл.). При стоянии на воздухе кристаллы желтеют.

Найдено %: N 2,42
 $C_{17}H_{14}O_2NJ \cdot HJ$. Вычислено %: N 2,69.

Соль обрабатывали раствором соды аналогично предыдущему и получали 2-β-йодэтиламино-2-фенилиндандион-1,3 в виде крупных желтых кристаллов с выходом 80%. Т. пл. 58—60° (из эфира).

Найдено %: N 3,54
 $C_{17}H_{14}O_2HJ$. Вычислено %: N 3,59.

0,8 г полученного основания в эфире насыщали сухим HCl и получали 0,8 г (91,4%) HCl-соли 2-β-йодэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3. Белые кристаллы (из абс. спирта + эфир). Т. пл. 188° (разл.). С водой гидролизуется.

Найдено %: N 3,00
 $C_{17}H_{14}O_2NJ \cdot HCl$. Вычислено %: N 3,28.

HCl-соль 2-β-хлорэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3. а) К 6 г 2-β-оксиэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (IV) в 20 мл сухого дихлорэтана прибавляли 6 мл тионилхлорида и кипятили. Сначала все закристаллизовывалось (образовывалась соль (IV), т. пл. 207°), но потом переходило в раствор. Нагревали 3 часа и избыток тионилхлорида и дихлорэтана отгоняли в вакууме. Оставшееся масло скоро закристаллизовывалось. Следы оставшегося тионилхлорида разрушали несколькими миллилитрами метанола, снова упаривали в вакууме и остаток промывали абс. эфиром. Выход 6,3 г (99%) белых мелких кристаллов, т. пл. 218—220° (разл.). После кристаллизации из абс. спирта с добавлением эфира т. пл. 218—220°. Сравнительно плохо растворяется в метаноле и этаноле. С водой гидролизуется — выпадает желтое основание.

б) 0,5 г (IV) обливали 5 мл тионилхлорида. Осадок сначала растворялся, а потом все закристаллизовывалось. Дальше обрабатывали по способу а). Выход 0,5 г (94,5%), т. пл. 218—220° (разл.) (из спирта + эфир). С предыдущим плавится без депрессии.

Найдено %: N 4,26 (а); 4,07 (б)
 $C_{17}H_{14}O_2NCl \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,17.

1 г полученной соли растирали с 2,5% аммиака и образовавшееся масло промывали водой. Желтое масло при стоянии затвердевало. Выход 0,8 г (89,8%). После кристаллизации из разбавленного спирта получено 0,6 г (67,3%) зеленовато-желтых кристаллов основания (III), т. пл. 58—60°.

Найдено %: N 4,81; 4,50
 $C_{17}H_{14}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,67.

Нитрозопроизводное. К раствору HCl соли 2-β-хлорэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3 (HCl — III) в разбавленной уксусной кислоте прибавляли избыток нитрита натрия. Разбавлением раствора водой выделяли 0,5 г (91%) нитрозопроизводного. После кристаллизации из спирта получили 0,45 г (81,7%) белых мелких кристаллов 2-N-нитрозо-β-хлорэтиламино-2-фенилиндандиона-1,3, т. пл. 150—151°.

Найдено %: N 8,47
 $C_{17}H_{13}O_3N_2Cl$. Вычислено %: N 8,50.

Ацетильное производное. 0,5 г (HCl—III) обливали 5 мл смеси уксусного ангидрида и ацетилхлорида и кипятили до тех пор пока образовавшийся осадок опять перешел в раствор. Вылили в воду, по

чили 0,5 г (87,7%) белого осадка. После кристаллизации из спирта получили 0,4 г (70,2%) 2-N-ацетил-β-хлорэтиламино-2-фенилиндандиона, пл. 170—171°.

Найдено %: N 4,31
C₁₉H₁₆O₃N. Вычислено %: N 4,10.

Выражаем благодарность М. Лидаку за предоставленный этиленимин.

Рижский политехнический
институт

Поступило
10 VII 1959

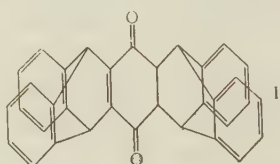
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, ЖОХ, 27, 1358 (1957). ² Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, Уч. зап. Латв. гос. унив., 14, 41 (1957). ³ А. К. Арен, Г. Я. Ванаг, Уч. зап. Латв. гос. унив., 15, 173 (1957). ⁴ Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, Уч. зап. Латв. гос. унив., 15, 297 (1957). ⁵ Г. Я. Ванаг, А. К. Арен, Хим. наука и техн., 3, 537 (1958). ⁶ С. К. Германе, Н. С. Ратенберг. Совещ. по проблеме исследования и изучения новых лекарств. препаратов, II, Тез. докл., Рига, 1958, стр. 34. ⁷ М. Ю. Лидак, С. А. Гиллер, А. Я. Медне, Изв. АН ЛатвССР, 1959, № 1, стр. 1. ⁸ M. A. Stolberg, J. J. O'Neill, T. Wagner-Jauregg, J. Am. Chem. Soc., 75, 5045 (1953). ⁹ В. К. Антонов, ЖОХ, 29, 1132 (1959). ¹⁰ V. B. Schatz, B. Clapp, J. Am. Chem. Soc., 77, 5113 (1955). ¹¹ J. E. Earley, Ch. O'Rourke et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 3458 (1958).

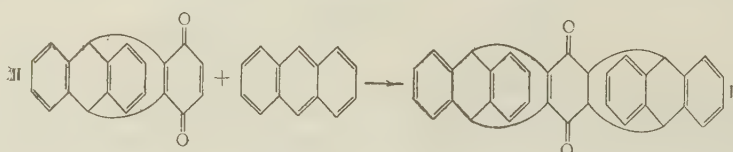
Академик А. А. БАЛАНДИН и Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ
СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
КАТАЛИЗАТОРА

Изучение катализа молекул сложной конфигурации позволяет сделать заключение о характере микроструктуры каталитически активной поверхности катализатора. Это видно из следующего. Согласно мультиплетной теории реагирующие части молекул должны ориентироваться к активной поверхности катализатора. Чтобы реакция могла протекать, оставшаяся (внеиндексная) часть молекулы должна поместиться вокруг активного центра. Для этого поверхность должна иметь соответствующий микрорељеф, так как в данном случае внеиндексная часть молекулы имеет сложное пространственное строение, которое вследствие жесткости структуры исключает свободное вращение. Размеры выступающих заместителей при реагирующих атомах в индексной группе при данном характере трехточечной адсорбции этих заместителей (когда лишь и возможна стереоспецифическая адсорбция⁽¹⁾) и определяют высоту и протяженность каталитически активной площадки активного центра на поверхности катализатора. Варьируя размеры и строение реагирующих молекул, возможно определить реальные размеры выступающих центров каталитически активной поверхности и их статистическое распределение.

С этой точки зрения представляют интерес гидрогенизация производного триптицена 2,3-(антрилен-9',10')-5,6-(антрилен-9'',10'')-циклогексен-2-диона-1,4 (I), пространственная конфигурация которого еще сложнее, чем у производных триптицена, изученных ранее⁽²⁾.



Соединение (I) синтезировано конденсацией триптиценхинона (II) с антраценом кипячением в течение 5 час. эквимолекулярных количеств в сухом этилбензоле.

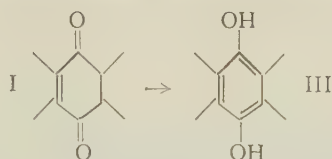


Реакционная смесь охлаждалась, продукт отфильтровывался, промывался толуолом для удаления непрореагировавшего триптиценхинона и перекристаллизовывался из смеси толуол — диоксан (1 : 2). Соединение (I) представляет собой желтые кристаллы с т. пл. 268° (с разл.)

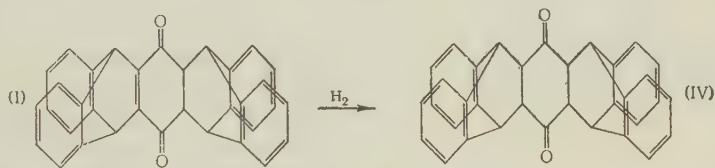
Найдено %: С 88,17; Н 4,72
С₃₄Н₂₂О₂. Вычислено %: С 88,31; Н 4,76

Соединение (I), по-видимому вследствие стерических препятствий, не дает динитрофенилгидразона. В случае менее сложных производных триптице-

на, содержащих две карбонильные группы, удавалось получить лишь моно-гидразон ⁽²⁾. Соединение (I), как и все изученные ранее производные триптицена, не обнаруживало люминесценции, характерной для производных антрацена. При хранении на воздухе соединение (I) постепенно изменяется, превращаясь, по-видимому, в гидрохинон (III) с т. пл. 366°:



Гидрогенизация соединения (I) проводилась ⁽²⁾ в термостатированной утке (термостат TG-17) при 600 качаниях в минуту при атмосферном давлении и 45° над скелетным никелевым катализатором в среде свежеперегнанного и очищенного от перекисей диоксана. Происходящая реакция изображается схемой:



На рис. 1 показано изменение скорости гидрогенизации соединения (I) (мл H₂ н.т.д. в мин.) от степени превращения (в %). Для сравнения скорости гидрогенизации на рис. 1 приведена кривая гидрирования триптиценхинона, выполненного в тех же условиях. Можно видеть, что гидрогенизация соединения (I) протекает в данных условиях, однако с несколько меньшей скоростью, чем в случае триптиценхинона, молекула которого имеет не такое сложное пространственное строение.

После окончания реакции (поглощение одного моля водорода) реакционная смесь отфильтровывалась от катализатора и продукт гидрогенизации (IV), представляющий собой бесцветные кристаллы, перекристаллизовывался из диоксана; т. пл. 221° (с разл.).

Найдено %: С 87,19; Н 5,57
C₃₄H₂₄O₂. Вычислено %: С 87,93; Н 5,17

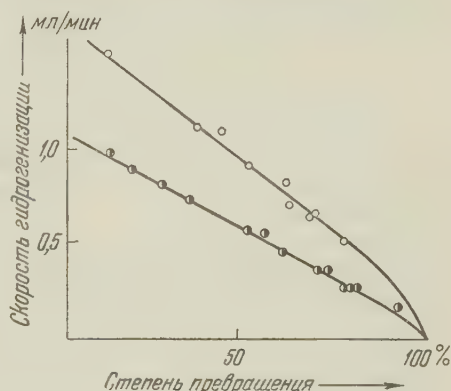


Рис. 1. Гидрогенизация диантрилендигидробензохинона. Скорость гидрогенизации (мл H₂ (н. т. д.) в мин.) в зависимости от степени превращения (%) диантрилендигидробензохинона (нижняя кривая) и триптиценхинона (верхняя)

Исследование строения соединений (I) и (IV) сопряжено с известными трудностями. Оба соединения плохо растворимы во всех органических растворителях и с трудом поддаются очистке перекристаллизацией или хроматографией. По-видимому, этим объясняется отклонение данных анализа от теоретических: анализ продуктов, полученных в разных опытах, давал несколько расходящиеся результаты, среднее из которых приведено выше. Соединения (I) и (IV) не дают, вследствие пространственных затруднений, функциональных производных. И.-к.-спектры * соединений (I) и (IV) показали наличие этиленовой связи у соединения (I) при отсутствии ее у про-

* Авторы выражают благодарность Ю. П. Егорову за снятие и.-к.-спектров.

дукта гидрирования (IV). Кроме того, в спектре соединения (IV) отсутствуют частоты, характерные для связи О—Н, что говорит за то, что изомеризация (IV) в диендиол (V) не имела места.



По-видимому, гидрирование соединения (I) без образования побочных продуктов приводит к дигидродикетону (IV). На рис. 2 представлено схематически расположение молекулы соединения (I) на поверхности катализатора.

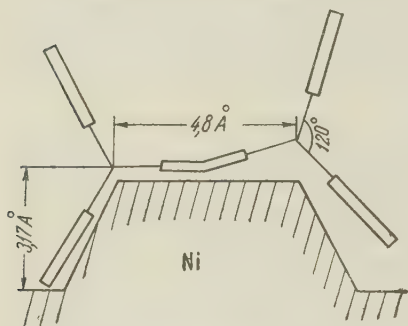


Рис. 2. Стереохимическая модель промежуточного комплекса при гидрогенизации диантрилендигидробензоина на никелевом катализаторе

При гидрогенизации такого соединения, очевидно, возможна лишь плоская ориентация кольца циклогексендиона на поверхности катализатора. Из реальных размеров модели активного комплекса определяется высота активного центра на поверхности, на котором происходит гидрогенизация соединения (I). Найденный факт осуществления этой реакции, протекающей хотя и с малой скоростью, говорит за то, что высота активного центра не может быть меньше, чем 3,17 Å, так как иначе не происходило бы плоского наложения реагирующей молекулы на поверхность катализатора, необходимого для протекания реакции. Расстояние между мезоположениями на модели (см. рис. 2) позво-

ляет приблизительно оценить и размер площадки активного центра, которая не может быть больше 4,8 Å, так как в противном случае стало бы невозможным наложение молекулы на активный центр, а следовательно, и отсутствие реакции.

Рассматриваемая стереохимическая модель промежуточного комплекса существенно отличается от изученного ранее случая гидрогенизации триптиценхинона, когда реакция протекала по реберному механизму и размеры зарамочных заместителей играли меньшую роль. В настоящем случае форма и расположение внеиндексных заместителей приобретает, как и в ферментативном катализе, особенно большое значение. Вследствие плоскостной ориентации молекулы и пространственных затруднений при реакции значительно сокращается число активных центров, на которых может пойти гидрирование. Поэтому и скорость реакции оказывается ниже, чем скорость гидрогенизации производных триптицена, изученных нами ранее.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Krebs, J. A. Wagner, J. Diwald, Ber., 89, 875 (1956); H. Krebs, J. Diwald, J. A. Wagner, Angew. Chem., 67, 705 (1955); A. G. Ogston, Nature, 162, 963 (1948). ² А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 110, № 4, 571 (1956); 113, № 3, 585 (1957).

Г. П. БЕЛОНОВСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Б. А. ДОЛГОПЛОСК
и Ж. Д. ЧЕРНОВА

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ $TiCl_3$ ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА В ВОДНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Нерастворимые каталитические комплексы, образующиеся при взаимодействии металлоорганических соединений с четыреххлористым титаном, содержат восстановленные соли титана, в основном Ti^{3+} , которые легко окисляются в Ti^{4+} . Реакция окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} под влиянием гидроперекисей в настоящее время широко используется для развития радиальных процессов, в частности процесса полимеризации. Реакция окисления растворимых в углеводах солей Fe^{2+} кислородом приводит при обычных температурах к развитию цепных окислительных процессов, в частности деструкции или структурирования полимеров (1). Аналогичные явления могут ожидать в полимерах, содержащих Ti^{3+} . В связи с этим возникла задача изучения реакции окисления Ti^{3+} в водных и углеводородных средах и путей ее осуществления без участия вторичных процессов, приводящих к ухудшению структуры и свойств полимеров.

Нами была изучена реакция окисления $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола в водных и углеводородных растворах. Изучение этой реакции в разбавленных водных растворах (0,05% раствор гидроперекиси) при различных температурах показало, что на 1 моль гидроперекиси расходуется 2 моля $TiCl_3$ (рис. 1). В присутствии акцепторов свободных радикалов (нитрил акриловой кислоты, метилметакрилат) соотношение прореагировавших $TiCl_3$ и гидроперекиси приближается к 1 (рис. 1; 1' и 2'). Реакция протекает с заметной скоростью даже при весьма низких температурах и практически прекращается при температуре около -70° . В процессе взаимодействия при температуре 20° и сравнительно высокой концентрации реагирующих компонентов (1% раствор гидроперекиси) наблюдается выделение метана в количестве 15—17% от исходной гидроперекиси. В присутствии указанных выше акцепторов свободных радикалов образование метана полностью подавляется. При изучении продуктов взаимодействия $TiCl_3$ и гидроперекиси, взятых в соотношении 2 : 1 (мол.), в водном растворе при 20° было установлено, что основными продуктами распада гидро-

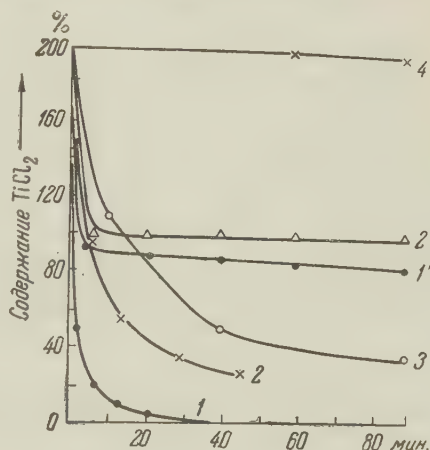
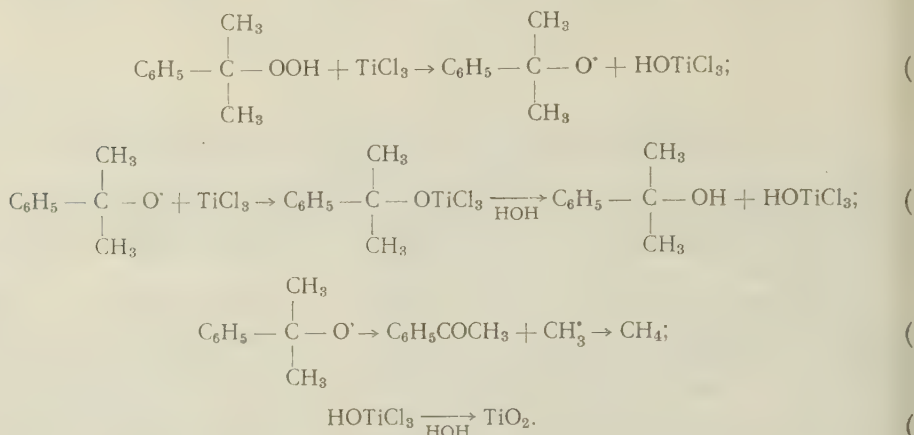


Рис. 1. Взаимодействие $TiCl_3$ с гидроперекисью изопропилбензола в водном и водно-спиртовом растворе. Соотношение $TiCl_3$: гидроперекись = 2 : 1 (мол.). В отсутствие нитрила акриловой кислоты: 1 — при 20° , 2 — при 0° , 3 — при -20° , 4 — при -70° ; в присутствии нитрила акриловой кислоты: 1' — при 20° , 2' — при 0° .

перекиси приближается к 1 (рис. 1; 1' и 2'). Реакция протекает с заметной скоростью даже при весьма низких температурах и практически прекращается при температуре около -70° . В процессе взаимодействия при температуре 20° и сравнительно высокой концентрации реагирующих компонентов (1% раствор гидроперекиси) наблюдается выделение метана в количестве 15—17% от исходной гидроперекиси. В присутствии указанных выше акцепторов свободных радикалов образование метана полностью подавляется. При изучении продуктов взаимодействия $TiCl_3$ и гидроперекиси, взятых в соотношении 2 : 1 (мол.), в водном растворе при 20° было установлено, что основными продуктами распада гидро-

перекиси являются диметилфенилкарбинол (выход 65—75% от теории) ацетофенон (15—17% от теории). Из водного раствора при стоянии количественно выделяется TiO_2 . На основании изложенных данных можно полагать, что в водных растворах имеют место следующие процессы:



Реакции 2 и 3 подавляются в присутствии акцепторов свободных радикалов.

Реакция между TiCl_3 и гидроперекисью изопропилбензола может быть использована для иницирования процесса полимеризации в эмульсионных средах при температуре до -50° , а также для гомогенной полимеризации частично растворимых в воде мономеров (нитрила акриловой кислоты, метилметакрилата) при низких температурах. Выход полистирола при полимеризации в эмульсии за 4 часа составляет: при -18° 50% от теории; при -50° 13% от теории. В гомогенном водном растворе выход полиакрилонитрила за 1 час составляет 60% от теории.

В углеводородной среде (смесь бензола с 8—10% абс. этилового спирта) гидроперекись и TiCl_3 реагируют в соотношении, близком к 1.

Т а б л и ц а 1

Взаимодействие TiCl_3 с гидроперекисью изопропилбензола в углеводородной среде в присутствии α -метилстирола (300 мол. на 1 моль гидроперекиси) при 20°

Введено (мол. соотн.) TiCl_3 : гидроперекись	1 : 1	2 : 1	1 : 2
Найдено (процент от исходн.) TiCl_3	9,2	53,2	0
Гидроперекись	0	0	44
Прореагировало (мол. соотн.) TiCl_3 : гидроперекись	0,91 : 1	0,94 : 1	0,88 :

Роль реакции 2 в углеводородных растворах снижена в связи с разветвлением реакции переноса цепи: $\text{RO}^\bullet + \text{AH} \rightarrow \text{ROH} + \text{A}^\bullet$ (АН — растворитель). Можно полагать, что реакция 2 специфична только для радикалов типа $\text{RO}^\bullet(\text{HO}^\bullet)$. Аналогичная реакция с R^\bullet привела бы к весьма нестойким металлоорганическим соединениям. В углеводородном растворе взаимодействие TiCl_3 с гидроперекисью протекает практически мгновенно. В результате этого, так же как и в системах Fe^{2+} — гидроперекись, в углеводородных средах эта реакция не может быть использована для иницирования процессов с большой длиной цепи, например процесса полимеризации. Однако для процессов, протекающих с короткими цепями, например процесса структурирования каучуков, система TiCl_3 — гидроперекись весьма эффективна. Окисление TiCl_3 гидроперекисью при 20° вызывает мгновенное структурирование 2% растворов полибутадиена и полиизопрена в бензоле.

Процесс структурирования каучуков, так же как и процесс иницирования полимеризации в водных средах, протекающий при окислении Ti^{1+} в Ti^{1+} гидроперекисью, могут быть подавлены применением ряда ингибиторов.

оров радикальных процессов. Было изучено ингибирующее действие на процесс структурирования каучуков гидрохинона и хинона, ароматических нитропроизводных, *n*-фенилендиамина, дифениламина и фенил- β -нафтиламина (неозон Д).

Таблица 2

Ингибирование процесса структурирования каучуков при окислении $TiCl_3$ гидроперекисью изопропилбензола. $TiCl_3$: гидроперекись = 1; концентрация гидроперекиси 5 вес.% к полимеру; концентрация полимера в растворе 2%; температура 20°

Каучук	Ингибитор	Эффективная концентрация ингибитора (мол.% к гидроперекиси)	Эффект действия
Полибутадиен	Без ингибитора	—	Мгновенное структурирование (гель)
	Бензохинон	100	Вязкость р-ра не изменяется
	Нитробензол	25	То же
	Динитробензол	25	То же
	Неозон Д	25	То же
Полиизопрен	Без ингибитора	—	Мгновенное структурирование (гель)
	Бензохинон	100	Вязкость р-ра не изменяется
	Нитробензол	50	То же
	Динитробензол	50	То же
	Неозон Д	50	То же

Как следует из приведенных данных, достаточно эффективными ингибиторами процесса структурирования каучуков при окислении $TiCl_3$ гидроперекисью являются ароматические нитропроизводные и фенил- β -нафтиламин. Пониженная активность хинона обусловлена, очевидно, специфичностью его действия в кислой среде. Сильное ингибирующее действие фенил- β -нафтиламина связано с наличием в системе радикалов $RO\cdot$, осуществляющих отрыв H -атома от группы $>NH$. Как известно, фенил- β -нафтиламин не ингибирует процессы, протекающие с участием алифатических или ароматических радикалов (²).

Из изложенных данных следует, что окисление солей Ti^{3+} гидроперекисью изопропилбензола протекает с развитием цепных радикальных реакций, которые в водных средах могут инициировать процесс полимеризации, а в углеводородных — приводят к структурированию каучуков. Развитие этих процессов может быть подавлено специфическими ингибиторами.

Таким образом, в системах, содержащих растворы каучуков и соли Ti^{3+} , последние могут быть легко переведены в соли Ti^{4+} при действии соответствующих количеств гидроперекиси в присутствии ингибиторов без развития вторичных радикальных процессов.

Экспериментальная часть

Система $TiCl_3$ —гидроперекись изопропилбензола в водных растворах. Для работы применялся солянокислый водный 15,2% раствор $TiCl_3$ (ГОСТ 311—41) и раствор гидроперекиси в воде, освобожденной от растворенного в ней воздуха. Определение концентрации гидроперекиси производилось йодометрически (³). $TiCl_3$ определялся титрованием раствором железосамонийных квасцов в присутствии роданистого аммония. Ацетофенон и диметилфенилкарбинол

извлекались из реакционной массы кумолом и определялись по известной методике ⁽⁴⁾.

Процесс эмульсионной полимеризации проводился при рН 3, с использованием некаля (Na соли алкил-нафталинсульфокислот) в качестве эмульгатора и спирта, глицерина или этиленгликоля в качестве антифриза. Соотношение $TiCl_3$: гидроперекись = 2 : 1, концентрация гидроперекиси 0,5% к мономеру.

Система $TiCl_3$ -гидроперекись в углеводородной среде. В работе применялись 1—2% раствор $TiCl_3$ в абс. этиловом спирте, подкисленный ледяной уксусной кислотой, и растворы гидроперекиси, полимеров и ингибиторов в бензоле. При смешении компонентов системы образовывался раствор каучука в бензоле, содержащий 8—10% этилового спирта. В этих условиях при медленном введении спиртового раствора $TiCl_3$ и энергичном перемешивании выпадения каучука из раствора не происходит. $TiCl_3$ выпадает из раствора в коллоидно-взвешенном состоянии (раствор дает отчетливый конус Тиндаля). Работа по изучению структурирующего действия системы $TiCl_3$ —гидроперекись проводилась в специальных ампулах — вискозиметрах в условиях, исключающих попадание следов воздуха и влаги ⁽⁵⁾.

Институт¹ высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 9, 1111. ² Б. А. Долгоплоск, А. С. Короткина, Г. А. Парфенова и др., Вопросы химич. кинетики, катализа и реакц. способности, М., 1955, стр. 303. ³ Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 1, 65. ⁴ В. Ф. Поликарпова, Сборн. инстр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. синтетич. каучука, № 9516 (1954); В. Ф. Поликарпова, В. И. Каганова, Уточнение к сборн. инстр. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. синтетич. каучука № 9515 (1954). ⁵ Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 7, 851.

В. П. ГЛУШКОВА, Е. Д. ДЕЛИНСКАЯ
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

МЕТАЛЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

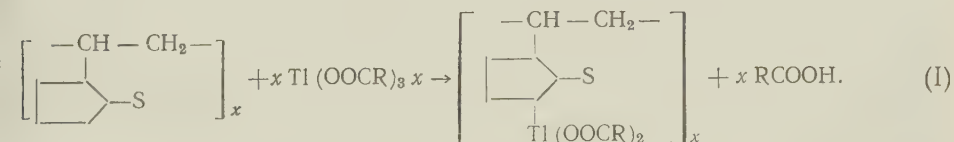
В исследовании структуры полимеров (или сополимеров), в возможном подходе к изменению их свойств определенную роль могут играть процессы введения в них атомов металла. Систематически занимаясь вопросом металлизации полимеров с помощью щелочноорганических соединений или солей тяжелых металлов — в данной работе мы ограничились описанием некоторых реакций меркурирования и таллирования.

Описывая найденный нами ранее ⁽¹⁾ метод таллирования с помощью солей органических кислот трехвалентного таллия, мы отметили особую легкость таллирования тиофенового ядра. Таким образом, таллирование, так же как и меркурирование поли- α -винилтиофена, является весьма доступным.

С другой стороны, например, выбор поливинилтиофена диктуется определенностью места вступления в него металла (α' -положение). В этом смысле меркурирование полистирола менее выгодно. Металлирование полимеров представляет своеобразные трудности потому, что высшие полимеры являются твердыми веществами, а металлизирование их в растворах наталкивается на ограниченный круг соединений, которые, обладая растворяющей способностью, сами быстро не металлизуются или так или иначе не реагируют с металлирующим агентом.

В настоящей работе исследовались следующие системы: 1) таллирование поливинилтиофена * (среда — бензол), 2) меркурирование поливинилтиофена (среда — бензол), 3) меркурирование полистирола (среда — нитробензол) **.

Выбор условий реакции и растворителя определялся необходимостью ведения процесса при умеренной температуре и в гомогенной среде. Металлирующие агенты триизобутират таллия и диизобутират ртути, так же как и взятые полимеры, гладко растворялись в применяемых средах. Поливинилтиофен в бензольном растворе таллируется в течение 15 мин. при нагревании на водяной бане.

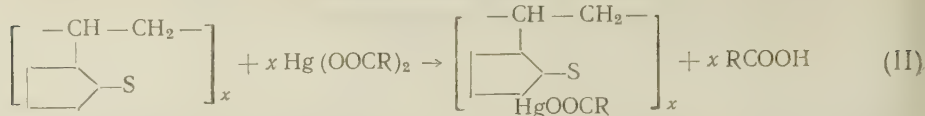


Бензол, как нами показано ранее ⁽¹⁾, в этих условиях практически не реагирует. Анализ продукта реакции указывает на то, что число атомов таллия на одно звено поливинилтиофена отвечает отношению 0,94—1,0.

* Везде поли- α -винилтиофен.

** Нами успешно металлизировался и поливинилфуран (в α -положение).

В аналогичных мягких условиях и по аналогичному уравнению



идет меркурирование поливинилтиофена (несколько минут при сливании теплых растворов) *. Анализ меркурированного поливинилтиофена указывает на вхождение одного атома ртути на звено поливинилтиофена (1 : 1).

Таллированный или меркурированный поливинилтиофен — чуть желтоватые порошки, нерастворимые в бензоле и других органических растворителях; они легко, следовательно, могут быть отмыты последними от избытка металлирующего агента или следов исходного поливинилтиофена.

Поли-α-винилтиофен подвергается также легко литированию; последующая карбонизация полностью переводит его в раствор (И. М. Викторова). Литиевое производное восстанавливает четыреххлористый титан. Исследовалось возможное применение смеси в качестве катализатора полимеризации непредельных соединений (О. А. Палеев). Значительно большие трудности в выборе условий эксперимента и растворителя имеют место при меркурировании полистирола. Дело в том, что среды, в которых можно вести меркурирование (например, спирт, вода, уксусная кислота), мало приемлемы из-за плохой растворимости в них полистирола, ароматические же углеводороды типа бензола, толуола сами будут подвергаться меркурированию.

К чему может привести работа в условиях трудно достигаемой гомогенности, видно, например, из опытов Смирнова (2), который меркурировал стирол в среде уксусной кислоты. Длительность обработки, относительно высокие температуры (до 118°), неравномерность нагрева, привели к тому, что уксуснокислая ртуть (примененная в качестве меркурирующего средства) восстанавливалась в процессе меркурирования (выделение металлической ртути, солей одновалентной ртути, пригорание). Полученная в результате последующей обработки перекисью водорода сырая масса, не подвергалась переосаждению и содержала всего только 50—60% требуемой по теории ртути (при вхождении одного атома ртути на одно звено полистирола).

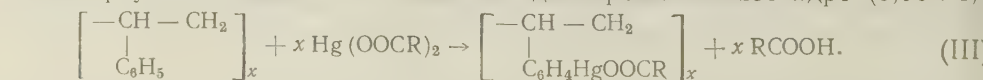
Необходимо было, следовательно, найти условия работы в однородной среде. Средой, в которой хорошо растворяется полистирол (в том числе и изотактический) является нитробензол, особенно при умеренном нагревании. В нем же легко растворяется и диизобутират ртути. (Меркурирование нитробензола, как известно, протекает с большим трудом.)

Прозрачные растворы полистирола и ртутной соли сливались и нагревались 20 час. не выше температуры кипения водяной бани. Мы брали 10% избыток ртутной соли, которая легко могла быть отмыта при последующей очистке полистирола. Прозрачность реагирующей смеси сохраняется в течение всего времени реакции, под конец после доведения до комнатной температуры все застывает в вязкую (также прозрачную) тягучую массу.

После переосаждения избытком бензола или эфиром нитробензол, изомасляная кислота, соли ртути легко отмываются. Получившийся порошок сушится в вакууме при 60°.

Это чуть желтоватый порошок, который может быть снова переведен в раствор в нитробензоле с добавлением небольшого количества изомасляной кислоты (примерно отвечающего количеству изомасляной кислоты, выделяющейся в процессе меркурирования).

Нам удалось получить меркурированный полистирол, в котором количество ртути отвечало 0,96 атома на одно ароматическое ядро (0,96 : 1).



* Реакция по своему смыслу напоминает известный прием получения бензола, свободное от тиофена. В сополимерах винилтиофена и стирола эта избирательность, вероятно может разыгрываться в пределах полимерной цепи.

сто вступления ртути (вероятно, в основном в паразположении) мы не до-
ывали. Атомы ртути в молекуле полистирола при действии брома могут
т заменены на галлоид.

Экспериментальная часть

В качестве металлирующего средства применялся триизобутират тал-
н, полученный, как описано нами ранее ⁽¹⁾, или диизобутират ртути, при-
овленный из окиси ртути и изомасляной кислоты. Оба изобутирата лег-
растворялись в средах, в которых мы вели металлирование (сухие бензол,
гробензол).

Таллирование поливинилтиофена. Поливинилтио-
н мы получали путем полимеризации α -винилтиофена перекисью бензоила
последующим переосаждением бензольного раствора полимера с помощью
ганола. Выпавший осадок был промыт метанолом и растерт под метано-
м в порошок.

К прозрачному раствору 0,55 г (0,005 моль) поли- α -винилтиофена в 10 мл
зола (свободного от тиофена) прибавлен также прозрачный раствор 2,56 г
изобутирата таллия в 65 мл того же растворителя. Это количество отве-
ет одной молекуле на одно звено поливинилтиофена плюс 10% избытка
и таллия. Реакционная смесь через 3—4 мин. нагревания на водяной бане
тнеет, и быстро начинает выделяться осадок таллированного полимера.
сле нагревания в течение 15 мин. осадок на следующий день был отсосан,
омыт бензолом и высушен при комнатной температуре. Выход 1,8 г (74%
ории, уравнение I). После дополнительной обработки бензолом (хранение
д бензолом в течение трех суток), отсасывания и высушивания был под-
огнут анализу.

Найдено %: Tl 39,25, 38,74
 $(C_4H_2SCH_2-CH_2)Tl[OOC \cdot CH(CH_3)_2]_2$. Вычислено %: Tl 41,89.

Таким образом, таллирование поливинилтиофена проходит на 93—94%.
длливанный поли- α -винилтиофен представляет собой чуть желтоватый
рошок, нерастворимый в обычных органических растворителях.

Меркурирование поли- α -винилтиофена. К 0,55 г
005 моль) поли- α -винилтиофена в 10 мл бензола прибавлено 2 г
005 моль + 10% избытка) диизобутирата ртути в 60 мл того же раствори-
я. Растворы слиты теплыми. Через 1—2 мин. происходит выпадение осад-
я. Для завершения реакции смесь оставлена на ночь.

После отсасывания, тщательного промывания бензолом, высушивания
и комнатной температуре выход 1,91 г — 90% теории (уравнение II).

Найдено %: Tl 50,52, 50,20
 $(C_4H_2SCH-CH_2)HgOOCCH(CH_3)_2$. Вычислено %: Tl 50,50.

Таким образом, в этом случае вступление ртути в каждое звено поливи-
лтиофена практически происходит количественно (1 : 1). Меркуриро-
нный поли- α -винилтиофен представляет собой порошок слегка желтова-
го цвета, нерастворимый в обычных органических растворителях.

Меркурирование полистирола. Полистирол * очи-
лся путем растворения в бензоле и выливанием в избыток метанола. 2 г
ищенного полистирола растворено в 20 мл сухого свежеперегнанного
гробензола (предварительное набухание в течение ночи) при легком на-
евании; к такому совершенно прозрачному раствору был прибавлен та-
й же прозрачный раствор 7,9 г диизобутирата ртути в 25 мл нитробензола.
о количество соли ртути отвечает одной молекуле на одно звено полисти-
ла плюс 10%-й избыток. Поскольку предварительными опытами с некото-
м недостатком ртутной соли было установлено, что при взаимодействии

* В этом случае мы брали промышленный блочный полимер. Нами был успешно про-
курирован и образец изотактического полистирола.

с полистиролом реакция на ион ртути исчезает при нагревании на кипящей водяной бане в течение 19 час., все опыты с избытком соли велись в тех же условиях 20 час.

В отличие от того, что мы имели в случаях металлизирования поливинилтиофена, здесь при меркурировании не происходит выпадения осадка. В конце нагревания образуется вязкая однородная масса, остающаяся таковой при комнатной температуре (конечно, вязкость возрастает).

Для выделения нового полимера в твердом виде и для очистки его к реакционной массе добавлено 45 мл нитробензола, массу слегка подогрели, полученную однородную вязкую жидкость вылили в 500 мл бензола (хорошо высаживает и эфир). Выпавшее светло-желтое (почти белое) вещество было высушено в вакууме при 60°. Получено 4,2 г меркурированного полистирола.

Найдено %: Hg 49,33, 48,77
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOHgC}_4\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$. Вычислено %: Hg 51,29.

Это отвечает вхождению 96% ртути на одно звено полистирола (уравнение III).

Меркурированный полистирол растворим в нитробензоле и нерастворим в других обычных органических растворителях.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Глушкова, К. А. Кочешков, ДАН, 103, 615 (1955); Изв. АСССР, ОХН, 1957, 1186. ² Р. Н. Смирнов, ДАН, 119, 508 (1958).

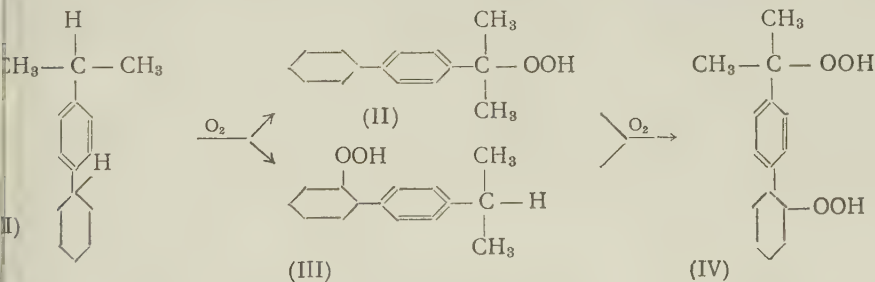
С. В. ЗАВГОРОДНИЙ и В. Л. ЗАВГОРОДНЯЯ
СИНТЕЗ *n*-ИЗОПРОПИЛЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛА
И ЕГО АВТООКИСЛЕНИЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 2 VI 1959)

В данной работе изучен синтез *n*-изопропилциклогексилбензола (I) путем циклоалкилирования изопропилбензола циклогексеном в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ и его автоокисление кислородом воздуха. С целью изучения оптимальных условий синтеза I циклоалкилирование изучалось в различных молярных отношениях реагентов и катализатора в интервале температур 20—85°. Найдено, что изопропилбензол и циклогексен в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ очень легко вступают во взаимодействие с образованием в качестве основного продукта I. Лучшими условиями, при которых I получается с выходом 78% от теории, являются: молярные отношения изопропилбензола, циклогексена и катализатора, равные 3 : 1 : 0,3, температура 20—25° и время реакции 19 час. Полициклогексизопропилбензолы при этих условиях образуются с выходом около 6%. Реакцию можно представить следующей схемой:



n-Изопропилциклогексилбензол имеет два третичных атома углерода. В соответствии с общими положениями об автоокислении алкилароматических соединений атака молекулярного кислорода будет направлена прежде всего на эти атомы углерода с образованием гидроперекисей по схеме:



Как показали наши опыты, I, полученный циклоалкилированием изопропилбензола циклогексеном и предварительно хорошо очищенный обработкой 70% H_2SO_4 , сравнительно легко окисляется кислородом воздуха в присутствии резината марганца одного или со щелочными добавками при 95—120°. Атака кислорода при этом направляется главным образом на третичный атом углерода изопропильной группы и заканчивается образованием гидроперекиси *n*-изопропилциклогексилбензола (II). Третичный атом углерода циклогексильного радикала в изученных условиях труднее окисляется молекулярным кислородом, поэтому гидроперекись кумилциклогексана (III) образуется в очень маленьких количествах.

Как видно из кривых рис. 1, автоокисление I протекает таким образом, в начале идет накопление гидроперекиси в растворе I до определенного максимума, затем начинается распад гидроперекиси, и содержание

ее в растворе постепенно уменьшается. Если продолжать окисление, гидроперекись совершенно исчезает из реакционной смеси, и конечными продуктами такого окисления являются *n*-циклогексилацетофенон и *n*-циклогексилфенол.

n-Изопропилциклогексилбензол (I) в присутствии одного резината марганца окисляется значительно медленнее и менее глубоко, чем в присутствии резината марганца и щелочных добавок. Действие добавок соды и гидроксида кальция приблизительно одинаково. Например, в присутствии резината марганца и соды максимальное содержание гидроперекиси достигается за 8 час. и составляет 38%; в присутствии резината марганца и гидроксида кальция максимальная концентрация гидроперекиси достигается за 10 час. и составляет 36%, тогда как с одним резинатом марганца за 18 час. она достигает только 21% при одинаковых условиях. С наибольшей высокой скоростью, около 6% в час, максимальной концентрацией гидроперекиси 61% автоокисление I протекает в присутствии резината марганца, соды и перекиси бария при 118–120° и скорости пропускания воздуха 30 л/час.

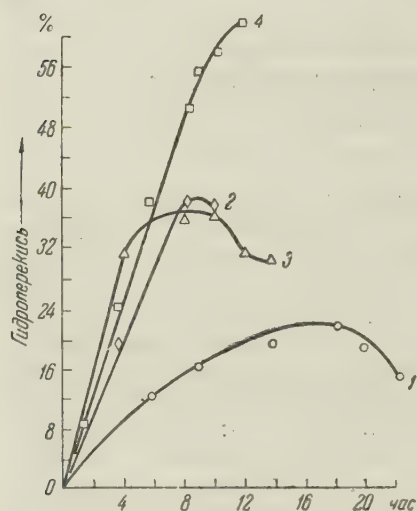


Рис. 1. Влияние щелочных добавок на автоокисление *n*-изопропилциклогексилбензола при 118–120° и скорости пропускания воздуха 30 л/час. 1 — резинат марганца; 2 — резинат марганца и соды; 3 — резинат марганца и гидроксида кальция; 4 — резинат марганца, соды и перекиси бария

растворе составляет 6% и достигается за 6 час., затем начинает уменьшаться, и после 10 час. гидроперекись совершенно исчезает из раствора и не обнаруживается на протяжении десятков часов. Продуктами реакции являются *n*-циклогексилацетофенон и *n*-циклогексилфенол. При расщеплении гидроперекиси концентрированной серной кислотой образуется циклогексилфенол и ацетон. *n*-Изопропилфенол выделен только в виде следов.

Экспериментальная часть

Циклоалкилирование изопропилбензола циклогексеном. Изопропилбензола применялся свежеперегнанный продажный препарат (т. кип. 149–152°; d_4^{20} 0,8620; n_D^{20} 1,4910). Циклогексен получался дегидратацией циклогексанола (т. кип. 81–83°; d_4^{20} 0,8102; n_D^{20} 1,4460). Реакция проводилась в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой. Для каждого опыта бралось 20,5 г (0,25 моля) циклогексена, который смешивался с $\frac{1}{4}$ частью рассчитанного количества изопропилбензола, прибавлялся к смеси изопропилбензола и катализатора со скоростью 4,5 г/час. После прибавления всего количества циклогексена реакция

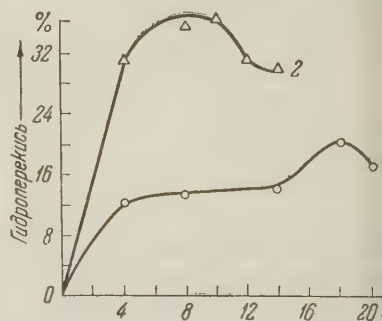


Рис. 2. Влияние температуры на автоокисление *n*-изопропилциклогексилбензола в присутствии резината марганца и гидроксида кальция: 1 — 95–118°; 2 — 118–120°

есь перемешивалась дополнительно определенное время при температура опыта. После соответствующей обработки отгонялся не вступивший в реакцию изопропилбензол перегонялись продукты циклоалкилирования. Наиболее характерные опыты приводятся в табл. 1.

Изопропилциклогексилбензолные фракции всех выходов обрабатывались 5% H_2SO_4 при перемешивании до тех пор, пока окрашивался углеводород, кислотный слой отделился, а углеводородный нейтрализовался 5% раствором соды, промывался водой, сушился хлористым кальцием и перегонялся. Представляет бесцветную жидкость; т. кип. 132—134° при 10 мм; d_4^{20} 0,9301; n_D^{20} 1,53; MR_D найд. 65,46; лит. 65,67. При нагревании слабого кипения в течение 14 час. с 30% HNO_3 дает пикриновую кислоту с выходом 96%, которая характеризовалась превращением в ее диметилый эфир. Это служит доказательством того, что продукт является *n*-изопропилциклогексилбензолом (I).

Автоокисление *n*-изопропилциклогексилбензола. Окисление I проводилось кислородом воздуха до образования максимальной концентрации гидроперекиси, а в некоторых опытах до полного исчезновения ее из реакционной смеси. Концентрация гидроперекиси определялась через каждые 2—4 часа йодометрически.

Автоокисление *n*-изопропилциклогексилбензола при 118—120° и скорости пропускания воздуха 30 л/час

№ опыта	Взято для автоокисления				Максимальная концентрация гидроперекиси, %	Время окисления, час.	Средняя скорость образования гидроперекиси, %/час
	n-изопропилциклогексилбензола, г	резината марганца, мг	добавок				
			формула	мг			
1	22,5	0,4	—	—	21	18	1,2
2	26,6	0,8	Na ₂ CO ₃	130	38	8	4,7
3	20,2	0,6	Ca(OH) ₂	100	36	10	3,6
4*	40,5	1,2	Ca(OH) ₂	100	20	18	1,1
5	20,2	0,8	Na ₂ CO ₃	100	57	10	5,7
			BaO ₂	50			
6	40,5	1,2	Na ₂ CO ₃	100	53	12	4,4
			BaO ₂	50			
7	60,4	2,7	Na ₂ CO ₃	300	61	11	5,5
			BaO ₂	180			
8	31,6	0,4	NaOH	470	24	17	1,4

* Опыт проводился при 95—100°.

ре достигла 6%, через 8 час. снизилась до 1%, а после 10 час. совершенно исчезла из реакционной смеси. После пропускания воздуха в течение 102 час. реакционная смесь обрабатывалась 10% раствором NaOH,

Таблица 1
Циклоалкилирование изопропилбензола циклогексеном

№ опыта	Молярные отношения изопропилбензола, циклогексена и катализатора	Т-ра реакции, °C	Получено		
			изопропилциклогексилбензольной фракции		высокипящих продуктов, г
			% от теории	пределы кипения, °C/мм	
1	4:1:0,3	65—70	70,3	128—134°/6	1,36
2	4:1:0,2	65—70	63,6	130—137°/7	3,00
3	3:1:0,3	80—85	66,3	120—125°/3	1,46
4	3:1:0,3	60—65	71,3	120—127°/4	1,34
5	3:1:0,3	40—45	69,5	126—133°/5	—
6	3:1:0,3	20—25	70,0	110—114°/1	4,63
7	3:1:0,3	20—25	72,9	119—125°/3	1,95
8	3:1:0,3	20—25	77,7	121—126°/3	2,82
9	3:1:0,2	65—70	60,8	128—133°/5	1,94
10	3:1:0,1	65—70	60,0	135—143°/20	0,40
11	2:1:0,3	65—70	59,4	112—116°/1	2,50
12	2:1:0,2	65—70	57,4	130—138°/10	2,28
13	1:1:0,2	65—70	55,9	118—122°/2	5,70

Примечание. Время реакции в опыте № 7—11,5 час., в опыте № 8—19 час. и во всех остальных по 8,5 час.

Таблица 2

В стеклянную колонку-реактор со впаянным фильтром Шотта помещалось 40,5 г I, 1,2 мг резината марганца, 40 мг ацетата кобальта, 80 мг стеарата натрия, 100 мг гидроокиси кальция, и при 118—120° пропускался воздух со скоростью 5 л/час. Через 6 час. концентрация гидроперекиси в рас-

верхний нейтральный слой отделялся, промывался водой, сушился хлористым кальцием и перегонялся. При этом выделены неокислившийся и *n*-циклогексилацетофенон с выходом 31,2%. Из щелочного раствора после обработки был получен *n*-циклогексилфенол с выходом 16%.

В 20,2 г I, 0,6 мг резината марганца, 50 мг перекиси бария и 100 мл соды пропускался воздух со скоростью 15 л/час при 118—120°. Через 6 час

Таблица 3

Расщепление гидроперекиси *n*-изопропилциклогексилбензола

№ опыта	Взято для расщепления				Т-ра реак- ции, °С	Время, час.	Получено <i>n</i> -циклогек- силфенола, %
	раствора гидропе- рокиси, г	концент- рация ги- дропере- киси, %	гидропере- киси в пе- ресчете на 100%, г	серной ки- слоты, г			
1	10	15	3,0	0,03	60—70	6	33,3
2	18	30	5,4	0,02	50—55	12	50,0
3	25	37	9,3	0,04	55—60	8	43,6
4	39	39	15,4	0,03	85—90	1	34,6
5	17	48	8,2	0,03	58—60	9	55,0

максимальная концентрация гидроперекиси достигла 31%. После этого процент гидроперекиси начал понижаться, а к 26 час она совсем исчезла из реакционной смеси. Продукты перегонялись без предварительной обработки. При этом получены *n*-циклогексилацетофенон и *n*-циклогексилфенол с выходами соответственно 17,5 % и 27,3%. Данные опытов, которых автоокисление проводилось до образования максимальной концентрации гидроперекиси в реакционной смеси и с началом понижения ее прекращалось, суммированы в табл. 2. Гидроперекис 61% концентрации имеет n_D^{20} 1,5288. Представляет желтоватого цвета жидкость, довольно приятного запаха, при перегонке в вакууме при 1 мм разлагается.

Автоокисление *n*-изопропилциклогексилбензола в присутствии значительных количеств NaOH (3 г на 1 моль углеводорода) сопровождается выпадением из реакционной массы соли гидроперекиси в виде белой непрозрачной гелеобразной массы.

Гидроперекись *n*-изопропилциклогексилбензола была испытана в качестве инициатора эмульсионной сополимеризации дивинила со стиролом. Найдено, что она является инициатором в 2,3 раза более активным, чем применяемая в производстве гидроперекись изопропилбензола.

Сернокислотное расщепление гидроперекиси проводилось путем прибавления по каплям 98% H₂SO₄ к раствору гидроперекиси различной концентрации. Температура поддерживалась не выше 90°, полнота расщепления определялась йодометрически. Обычно вначале расщепление протекает очень быстро, к концу — сильно замедляется. Основным продуктом расщепления является *n*-циклогексилфенол. В небольших количествах выделен также *n*-изопропилфенол. Данные некоторых опытов приводятся в табл. 3.

n-Циклогексилфенол — белые игольчатые кристаллы; т. пл. 128—129° (из бензола); литературные данные ⁽¹⁾ т. пл. 128°. *n*-Изопропилфенол — тоже белые иголки с т. пл. 60°; литературные данные ⁽²⁾ т. пл. 61°. *n*-Циклогексилацетофенон — бесцветная приятно пахнущая жидкость т. кип. 137—141° при 6 мм; d_4^{20} 1,0509; n_D^{20} 1,5200; мол. вес найдено 201,4; для C₁₄H₁₈O вычислено 202,1. 2,4-Динитрофенилгидразон *n*-циклогексилацетофенона имеет т. пл. 183°; литературные данные ⁽³⁾ т. кип. 150—160° при 10 мм.

Воронежский
государственный университет

Поступило
2 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹J. F. Bartlett, C. E. Garland, J. Am. Chem. Soc., 49, 2100 (1927). ²Словарь орг. соед., 2, 459 (1949). ³G. Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 69, 1651 (1947).

В. О. ЛУКАШЕВИЧ и Л. Г. КРОЛИК

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ГИДРАЗСОЕДИНЕНИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕИОНИЗИРОВАННЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 VI 1959)

Изложим сперва вкратце результаты своих опытов перегруппировки гидразобензола (I), 2,2'-диметилгидразобензола (II) и 2,2'-диметоксигидразобензола (III) под действием сухих HCl или HBr в эфире, бензольно-толуеной смеси (б-т-с) и в отсутствие растворителей (см. табл. 1). Методика

Таблица 1

№ опыта	Взято			Т-ра, °C	Получено, %						Сумма всех веществ, %
	гидразосоединение	кислота	растворитель		бензидины	дифенилыны	о-о'-диамин	о-семидины	анилины	азосоединения	
1	I	HCl	Эфир	-10	53,4	24,1	7,2	7,0	0,4	0,4	92,5
2	I	HCl	б-т-с	-10	29,8	26,2	10,0	17,0	4,7	4,9	92,6
3	I	HCl	б-т-с	-10	36,4	29,6	12,8	12,5	0,4	0,5	92,2
4	I	HCl	—	-10—15	21,7	20,2	17,6	29,0	1,5	1,7	91,7
5	I	HBr	Эфир	-10	33,6	30,6	7,5	16,0	1,5	1,6	91,0
6	I	HBr	б-т-с	-10	25,2	25,1	3,4	13,0	13,0	13,4	93,1
7	I	HBr	б-т-с	-10	32,3	32,9	8,2	15,2	1,8	2,1	92,5
8	I	HBr	—	-10—15	17,7	18,4	10,5	25,5	11,5	1,3	84,9
9	II	HCl	Эфир	-10	44,7	25,0	—	1,5	10,5	11,5	93,2
10	II	HCl	—	-10—15	22,6	23,9	—	20,1	11,7	11,5	89,8
11	II	HBr	Эфир	-10	41,1	30,4	—	9,5	6,8	6,0	93,8
12	II	HBr	б-т-с	-10	36,0	29,5	—	10,2	9,5	9,2	94,4
13	II	HBr	—	-10—15	14,5	16,3	—	23,0	21,0	7,0	81,8
14	III	HBr	Эфир	-10	14,0	18,2	—	18,5	20,0	18,1	88,8
15	III	HBr	б-т-с	-10	17,3	17,7	—	10,5	19,4	20,0	85,4

боты сводится к следующему: к гидразосоединению (0,01 моля), полностью растворенному в минимальном количестве эфира или смеси бензола с толуолом (в отношении 2 : 1), прибавляют по каплям раствор HCl или HBr (3 моля). Первые 2 моля кислоты вводят в течение 25—30 мин.; в некоторых опытах (оп. 3 и 7) раствор гидразосоединения прибавляют с такой же скоростью раствору кислоты (4 моля).

При работе без растворителей над поверхностью тонко измельченного гидразосоединения пропускают слабый ток HCl или HBr, слегка встряхивая приборчик, помещенный в смесь льда с солью. Водные растворы веществ перегруппировки почти бесцветны.

Анализ реакционных смесей сильно упрощается при условии предварительного отделения о-семидинов, для чего водные растворы повторно рабатируют эфиром, полностью извлекающим слабо основные о-семидины, которые снова превращают в соли, встряхивая эфирные растворы 10—15% HCl. В органическом растворителе содержатся азосоединения. о-Семидины могут быть определены количественно титрованием нитритом. о-Семидины, образующиеся при перегруппировке (II) и (III), не опыны; 2,3'-диметил-2'-аминодифениламин кристаллизуется в плотных таблицах (из петролейного эфира), т. пл. 91°; 2,3'-диметокси-2'-бензоиламинодифениламин — четырехгранные призмы (из спирта), т. пл. 156—157°.

Интересно образование 4-бром-2'-аминодифениламина (т. пл. 127—128°) и 4-бром-2,3'-диметил-2'-аминодифениламина (предполагаемое строение т. пл. 105—107°) при перегруппировке кристаллических (I) и (II) с HBr, если работать в растворителях, то количества бромированных семидинов незначительны. Наряду с ними получают большие количества анилина (оп. 8) и *о*-толуидина (оп. 13). Бромированные *о*-семидины — вещества вторичной реакции: образовавшийся бромгидрат гидразосоединения восстанавливается бромистым водородом с одновременным бромированием *о*-семидина. Действительно, мы убедились, что при смешении сильно разбавленных растворов бромисто-водородной соли *о*-аминодифениламина в эфире и брома (в бензоле) тотчас же образуется 4-бром-2'-аминодифениламин с выходом 90% теории.

Таблица 2

№ опыта	Гидразо- соедине- ние, мол		Кислота, мол	Раст- вори- тель	Продол- житель- ность	Осталось гидразо-%
1	0005	I	0,005 HCl	Эфир	30 мин.	59
2	000125	I	0,00025HCl	Эфир	100 час.	84
3	0005	I	0,005 HBr	Эфир	2 сек.	Следы
4	000125	I	0,00025HBr	Эфир	2 сек.	31
5	0005	I	0,005 HCl	Спирт	16 час.	68
6	0,0005	I	0,005 HBr	Спирт	14 час.	68
7	0,0005	II	0,005 HCl	Эфир	2 сек.	60
8	0,0005	II	0,005 HCl	Спирт	4 час.	57
9	0,0005	II	0,005 HBr	Спирт	2 час.	65
10	0,0005	IV	0,001 HBr	Эфир	425 час.	99
11	0,0005	IV	0,001 HCl	б-т-с	200 час.	64
12	0,0005	IV	0,001 HBr	б-т-с	5 сек.	46

раствора в 20% H₂SO₄). Фильтраты используются для определения *о*-толуидина, *о*-анилидина и дифенилинов, согласно указанному выше. Последние вещества до сих пор не охарактеризованы: 3,3'-диметил-2,4'-добензоилдиаминодифенил кристаллизуется в четырехгранных призмах (из ацетона), т. пл. 245—246°; 3,3'-диметокси-2,4'-добензоилдиаминодифенил — друзы призм (из ксилола), т. пл. 269°; заметим, что 3,3'-диметокси-4,4'-добензоилдиаминодифенил плавится при 252°.

Очевидно, что перегруппировка в неионизированных кислотах характеризуется резким сокращением количеств бензида и аналогов за счет столь же резкого возрастания выходов изомеров. Количества анилинов и азосоединений — веществ межмолекулярной окислительно-восстановительной реакции (2) — в присутствии избытков кислоты обычно незначительны (см. оп. 3 и 7).

О скоростях перегруппировки гидразосоединений. Скорости перегруппировки в присутствии неионизированных кислот часто так резко различаются между собой и настолько превосходят скорости в водно-спиртовых растворах, что сопоставление их весьма затруднительно. Все же, в целях ориентировки необходимо привести некоторые цифры, относящиеся к гидразобензолу (I), 2,2'-диметилгидразобензолу (II) и 2,2'-дихлоргидразобензолу (IV). Все опыты проводились при 1 — 0° С, концентрация спирта 95%.

Особенно интересно, что в неионизированном состоянии HBr ведет себя как кислота гораздо более сильная чем HCl: скорости перегруппировки с HBr в сотни тысяч раз превосходят скорости с HCl, причем сопоставимы между собой только результаты в эфирных (оп. 2 и 4) или бензольно-толуольных растворах (оп. 11 и 12), так как в бензольно-толуольных растворах скорости неизмеримо больше, чем в эфирных (см. оп. 10 и 11 или 12). Следует также отметить, что более слабое основание (II) в эфирном растворе HCl перегруппировывается почти в тысячу раз быстрее более основного (I) (ср. оп. 1 с 7); с подобными отношениями мы встретимся и далее (см. табл. 3).

Опыты проводились следующим образом: кислоту в объеме 25 мл сме

ают с гидразосоединением в объеме 75 мл, реакцию прерывают раство-
 NaOH в спирте, и гидразосоединение окисляют избытком окиси ртути.
 соединения в бензольно-толуольных и эфирных растворах очищают об-
 откой разбавленной и, в заключение, концентрированной HCl, азобензол
 азотолуол дистиллируют с парами воды, после чего определяют количе-
 нно колориметрическим, а также весовым путем (в случае IV).
 Солях гидразосоединений (1). Эфирные растворы гало-
 водородных кислот можно рассматривать как равновесные системы *:



годаря ослаблению кислотности NX в результате межмолекулярного
 мдействия, в эфире легко удастся получить соли ряда гидразосоеди-

Т а б л и ц а 3

Гидразосоединение (0,001 мол. в 100 мл раствора)	Неперегруппировавш. гидразо- в % к взятому, при взаимо- действии с HCl в эфире			Выход соли гидразо-, %	Хлоранилины, с которыми гидразо- сопоставимы по основности
	0,002 мол. HCl 10 сек.	0,001 мол. HCl			
		10 сек.	20 мин.		
Гидразобензол	—	100	62	92	Между 2,4- и 2,5- 2,3,4,5,6-
2-Хлоргидразобензол	—	—	83	66	
3-Хлоргидразобензол	—	—	89	88	Между 2,3,5,6- и 2,3,4,5,6-
4-Хлоргидразобензол	—	94	Следы	10	2,3,5,6-
3,3'-Дихлоргидразобен- зол	—	—		100	54 (HBr)
2-Метилгидразобензол	94	31	—	13	2,4,6-
3-Метилгидразобензол	—	78	—	90	Между 2,5- и 2,4,5-
2,2'-Диметилгидразо- бензол	75	—	—	Нет	2,6-
3,3'-Диметилгидразо- бензол	87	50	—	90	Между 2,5- и 2,4,5-
4,4'-Диметилгидразо- бензол	Следы	—	—	Нет	2,4-
2,2'-Диметоксигидразо- бензол	—	Следы	—	Нет	2,4,5-
3,3'-Диметоксигидразо- бензол	98	44	—	44	2,4,6-

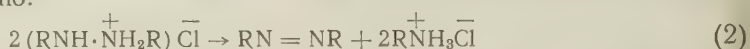
ний (см. табл. 3). Как оказывается, соли гидразосоединений с замести-
 телями в 3- и 3,3'-положениях к гидразогруппе относительно устойчивы,
 2,2'- и 4,4'-замещенные устойчивых солей не образуют. Удастся доказать
 образование соли в случае 4-хлоргидразобензола: при быстром введении
 ирного раствора HCl (1 моль) тотчас же выпадает обильный осадок соли,
 если смесь немедленно подщелочить и окислить гидразосоединение, то по-
 чнется 93—94% 4-хлоразобензола. В опытах, проведенных таким же об-
 зом с 4,4'-дихлор- и 2,2'-диметилгидразобензолом, получается 55—60%
 соответственно, 60—65% азосоединений.

Об основности гидразосоединений. По основности
 огие гидразосоединения удастся сопоставить с хлоранилинами. Если
 нть, например, равномолекулярные количества гидразобензола, 2,4-ди-
 ранилина и HCl или HBr в эфире, то вне зависимости от порядка сме-
 ния реагентов тотчас же устанавливается равновесие: около 14% гидразо-
 бензола отделяется в виде соли и 85% остается в растворе. Заменяя 2,4- на
 3-дихлоранилин, получим в виде соли 69% гидразобензола и около 30%
 анется в растворе; с 2,4,5-трихлоранилином — 86% гидразо- в виде соли
 11% в растворе и, наконец, с 2,6-дихлоранилином — 94% в виде соли и
 4% в растворе. Отсюда заключаем, что гидразобензол — несколько более
 льное основание, чем 2,5-дихлоранилин. Сложнее положение в случаях
 устойчивых солей гидразосоединений: если взять, например, 2,2'-диме-

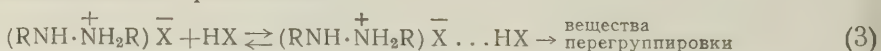
* Поскольку эти растворы электропроводны (2), они содержат ионы диэтилоксония;
 и учитывать, однако, громадную разницу в скоростях перегруппировки с HCl и HBr в
 ире, очевидно, что с участием этих ионов в перегруппировке можно не считать.

тилгидразобензол, 2,5-дихлоранилин и HCl, то кислота полностью свяжется с дихлоранилином; почти такая же картина наблюдается с 2,4,5-трихлоранилином, но в присутствии 2,6-дихлоранилина интенсивно идет перегруппировка; отсюда делается вывод, что 2,2'-диметилгидразобензол по основности близок к 2,6-дихлоранилину. Менее основные гидразосоединения (2-хлор-, 3,3'-дихлоргидразобензол) сопоставляются с пентахлоранилином; здесь следует брать HBr, так как хлоргидраты этих оснований в эфире сильно диссоциируют. 2,2'-Дихлоргидразобензол по основности гораздо слабее пентахлоранилина. К сожалению, в настоящий момент мы не располагаем числовыми выражениями основности необходимых нам хлоранилинов. Согласно данным литературы ⁽³⁾, для *o*-, *m*- и *p*-хлоранилинов и 2,4-дихлоранилина значения рК равны соответственно 11,32; 10,46; 9,97; 11,86.

О механизме перегруппировки. Перегруппировывается ли гидразосоединение в виде одно- или двухпротонированного катиона? Это основной вопрос, который являлся предметом многочисленных кинетических исследований ⁽⁴⁾. На ряде примеров мы показали ⁽⁵⁾, что соли гидразосоединений в отсутствие сколько-нибудь значительных избытков кислоты подвержены почти исключительно окислительно-восстановительному превращению:



Следовательно, участие второй молекулы кислоты в перегруппировке неизбежно. Решено было проанализировать, насколько реально получение двухкислотных солей в ряду жирно-ароматических гидразинов. Синтезировав N-метил-N'-фенилгидразин по Кнорру ⁽⁶⁾ (т. кип. 80—82° при 2 мм), мы убедились, что и в эфире, и в бензоле (б-т-с) с HCl и HBr количественно выкристаллизовываются чистые монокислотные соли (данные элементарного анализа). Специальными опытами было показано, что возможность образования значительных количеств двухкислотных солей исключается: к раствору гидразина (1 моль) в небольшом количестве растворителя прибавляя HCl или HBr (4—7 молей) так, чтобы после связывания реагентов концентрация кислоты в растворе достигала 0,15—0,30 моля, и через 1 час отделяют от 1/3 до 1/2 прозрачного раствора; титрованием обеих частей доказывалось, что во всех случаях с гидразином связан 1 моль кислоты. Для сравнения укажем, что 2,4-динитроанилин (рК = 18,40) в разбавленном бензольном растворе связан в основном с HBr (конц. HBr = 0,10 моль). Как видно, соли жирно-ароматических гидразинов являются очень слабыми основаниями. Ясно также, что в ряде случаев огромные скорости перегруппировки гораздо более слабых оснований — солей гидразосоединений — трудно отнести на счет ничтожных следов двухпротонированных гидразосоединений, которые могут присутствовать в реакционных смесях. Более правдоподобным представляется нам механизм, обусловленный межмолекулярным взаимодействием (водородная связь?) полярных молекул — соли гидразосоединения и кислоты, — между которыми со скоростями ионных реакций устанавливается равновесие:



Если скорость солеобразования определяется основностью данного гидразосоединения, то скорость необратимого образования веществ перегруппировки тесно связана со стабильностью соли в создавшихся условиях, лишь косвенно завися от основности гидразосоединения.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
24 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

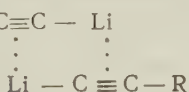
¹ Л. Г. Кролик, В. О. Лукашевич, ДАН, **93**, № 4, 663 (1953). ² И. А. Каблуков, ЖРФХО, **23**, 391 (1891). ³ F. H. Verhock, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2577 (1936). ⁴ М. Вежея, Chem. listy, **52**, 1373 (1958). ⁵ В. О. Лукашевич, Л. Г. Кролик, ДАН, **120**, № 2, 316 (1958). ⁶ L. Кнорр, Ber., **39**, 3265 (1906).

А. Н. РОДИОНОВ, Г. В. КАЗЕННИКОВА, Т. В. ТАЛАЛАЕВА, Д. Н. ШИГОРИН
и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ АЦЕТИЛЕНИДОВ ЛИТИЯ

В ранее опубликованных работах ⁽¹⁾ нами были изучены инфракрасные спектры и дипольные моменты алифатических литийорганических соединений. Было установлено, что соединения $R-Li$ в кристаллах и растворах образуют комплексы посредством «литиевой» связи. Связь $C-Li$ в этих соединениях является ковалентной, но полярной ($\mu = 1,1 - 1,2D$). Большой интерес представляет изучение строения и природы связи $C-Li$ литийорганических соединений ряда этилена и ацетилена. В литературе же почти никаких данных по этим вопросам нет, несмотря на довольно широкое применение этих соединений в синтезе.

В этом сообщении будут приведены новые данные по изучению строения некоторых литийорганических соединений ряда ацетилена. Особый интерес к изучению этих соединений определяется также тем, что сам ацетилен и его производные способны образовывать между собой и с некоторыми растворителями комплексы посредством водородной связи, а также путем взаимодействия π -электронов группы $-C\equiv C-$ ⁽²⁾. Естественно предположить, что замена атома водорода на атом лития в ацетиле и его производных может только увеличить способность этих соединений к образованию комплексов с участием электронов связи $C-Li$ и π -электронов группы $C\equiv C$, типа $R-C\equiv C-Li$ и $R-C\equiv C-Li...X$ ($X-O<$; $N<$).



С целью выяснения строения указанного класса соединений нами были исследованы спектры ацетиленида, метилацетиленида, этилацетиленида, трет.-бутилацетиленида и фенилацетиленида лития. Кроме того, для сопоставления на том же приборе были измерены спектры ацетиленидов и фенилацетиленидов калия и натрия, а также паров ацетилена, метилацетилена, этилацетилена, трет.-бутилацетилена и жидкого фенилацетилена. Все ацетилениды снимались в твердом состоянии в вазелиновом и фторированном маслах, а трет.-бутилацетиленид лития, кроме того, в гексановом растворе.

Ацетилениды лития были получены металлизированием ацетилена и алкилацетиленов литийорганическими соединениями при температуре от 0° до -50° , в среде гексана, эфира, бензола и октана. Выход близок к количественному. Для металлизирования применялись RLi , где $R-CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_5 , $CH_3C_6H_4$.

Полученные результаты приведены на рис. 1, 2 и в табл. 1.

Рассмотрим подробнее спектры ацетиленидов лития, натрия и калия, а также ацетилена. В области частот от 700 до 1300 см^{-1} спектры ацетилена и ацетиленида натрия не имеют заметных полос поглощения, в спектре ацетиленида калия появляется несколько относительно слабых размытых полос. В этой же области в спектре ацетиленида лития имеется целый ряд отчетливых, интенсивных полос (рис. 1). При этом во всех спектрах ацетиленида лития, полученного действием разных литийорганических соединений

и в разных растворителях, наблюдаются наиболее интенсивные полосы около 1060 и 1090 см^{-1} . Относительные интенсивности между этими двумя полосами меняются в зависимости от типа растворителя. Поскольку эти полосы появляются лишь в спектрах ацетиленида лития, то имеется основание отнести их к группе $\text{C} - \text{Li}$. Однако приближенный расчет частоты колебания связи $\text{C} - \text{Li}$, при допущении малого изменения силовых постоянных в ацетилениде по сравнению с алифатическими литийорганическими соединениями, дает для свободной связи $\text{C} - \text{Li}$ частоту около 1200 см^{-1} . Таким образом, полученные нами частоты в спектре ацетиленида лития около 1060 и 1090 см^{-1} , по-видимому, не могут быть отнесены к свободной связи $\text{C} - \text{Li}$. Эти данные в сопоставлении с нелетучестью, нерастворимостью и другими свойствами ацетиленида лития приводят к заключению, что молекулы этого соединения образуют прочные комплексы, а обнаружен-

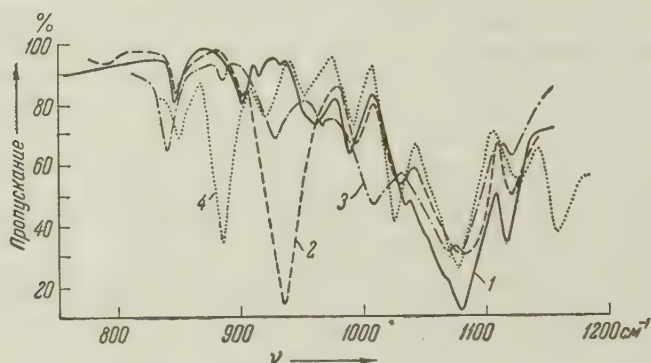


Рис. 1. И.-к. спектры кристаллических ацетиленидов лития. Призма NaCl . 1 — ацетиленид лития; 2 — метилацетиленид лития; 3 — этилацетиленид лития; 4 — трет.-бутилацетиленид лития

ные нами полосы около 1060 и 1090 см^{-1} , по-видимому, относятся к группе $\text{C} - \text{Li} \dots$, участвующей в образовании комплексов между молекулами ацетиленида лития. В случае получения ацетиленида лития в эфире или жидком аммиаке удастся выделить эфират и аммиакат ацетиленида лития. В спектре эфирата наряду с полосами, наблюдавшимися ранее, появляются полосы, характерные для эфира. В случае же аммиаката полос чистого ацетиленида лития уже нет, но возникает очень интенсивная полоса около 1128 см^{-1} , которая при вакуумировании вещества с небольшим нагревом пропадает, что вызывается, очевидно, распадом комплекса аммиаката. Поэтому полосу около 1128 см^{-1} , по-видимому, можно отнести к связи $\text{C} - \text{Li} \dots$ в этом комплексе. Интересно, что при распаде аммиаката образующаяся мономерная молекула ацетиленида лития по литературным ⁽³⁾ и нашим данным неустойчива и самопроизвольно переходит в карбид лития. Очевидно, уже в процессе получения моноацетиленид лития начинает образовывать комплексы или между собой (в гексановой среде), или с растворителем (в жидком аммиаке), а при разрушении их сразу же разлагается на карбид лития и ацетилен. Отсутствие же полос в этой области у карбида лития может быть объяснено изменением природы связи в карбиде и приближением этой связи к ионной или металлической. Для подтверждения того, что мы имеем дело действительно с ацетиленидами нами в каждом случае снимался спектр в области $1900 - 2300\text{ см}^{-1}$, где должна проявляться полоса, характерная для колебаний $\text{C} \equiv \text{C}$. В спектре твердого моноацетиленида лития наблюдается полоса малой интенсивности около 1990 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебанию $\text{C} \equiv \text{C}$.

Еще одной областью спектра, по которой можно определить строение ацетиленидов является область валентных колебаний $\equiv \text{C} - \text{H}$. Частота

того колебания была найдена для газообразного ацетилена 3315 см^{-1} , для кристаллических ацетиленидов калия и натрия 3224 см^{-1} , а ацетиленида лития 3245 см^{-1} . Такое значительное снижение частот колебаний связей $\equiv\text{C} - \text{H}$ в ацетиленидах по сравнению с ацетиленом не может быть объяснено лишь изменением состояния соединений. Очевидно, это снижение частоты обусловлено участием оставшегося в моноацетилениде водорода в межмолекулярном взаимодействии, что имеет место и в самом ацетилене в различных растворителях ⁽²⁾.

Т а б л и ц а 1

Соединение	Частоты в см^{-1}			
	$\equiv\text{C} - \text{Li}$		$\text{C} \equiv \text{C}$	$\equiv\text{C} - \text{H}$
	в компл.	свободн.		
Ацетиленид лития (крст.)	1060 ср; 1082 с.	—	1990 сл.	3245 ср.
Ацетиленид натрия (крст.)	— —	—	—	3216 с.
Ацетиленид калия (крст.)	— —	—	—	3224 ср.
Метилацетиленид лития (крст.)	935 о.с; 1083 с.	—	2225 сл.	—
Этилацетиленид лития (кр.)	928 ср; 1081 с.	—	2217 ср.	—
Трет.-бутилацетиленид лития (кр.)	1080 с.	—	2200 с.	—
То же (конц. раствор в гексане)	1083 с.	—	2205 ср.	—
Фенилацетиленид лития (кр.)	1052 с.	1196 ср.	2213 с.	—

В спектрах метилацетиленида, этилацетиленида и трет.-бутилацетиленида лития также имеются полосы в области $800 - 1200\text{ см}^{-1}$, близкие к таковым в спектре ацетиленида лития (рис. 1 и табл. 1) и отсутствующие в спектрах паров метилацетилена, этилацетилена и трет.-бутилацетилена. Наиболее интенсивными среди них вновь, как и в спектре моноацетиленида лития, являются полосы около 1060 и 1080 см^{-1} , что, по-видимому, связано с образованием в кристаллах всех ацетиленидов одинаковых типов комплексов. Но помимо этих полос в спектрах метилацетиленида и этилацетиленида лития имеется новая очень интенсивная полоса около 935 см^{-1} и 928 см^{-1} , соответственно, отсутствующая в спектрах рассмотренных выше соединений и, очевидно, связанная с каким-то другим видом комплекса.

В области колебаний связи $\text{C} \equiv \text{C}$ для метилацетиленида, этилацетиленида и трет.-бутилацетиленида лития найдены в каждом случае две полосы около $2050 - 2070\text{ см}^{-1}$ и 2220 см^{-1} . Полоса в области 2220 см^{-1} хорошо согласуется с данными для частоты колебания связи $\text{C} \equiv \text{C}$ в дизамещенных ацетиленях ⁽³⁾.

Ряд авторов ^(4,5) отмечают появление в спектрах монозамещенных ацетиленов одной полосы валентных колебаний $\text{C} \equiv \text{C}$, в то время как для дизамещенных — двух и большего числа полос в этой области; эти полосы соответствуют обертонам или составным тонам, и их интенсивности возрастают при резонансе. Поэтому в нашем случае полоса около 2070 см^{-1} , очевидно, является обертоном очень интенсивной полосы 1080 см^{-1} , усиленным и смещенным благодаря резонансу Ферми между частотой колебания связи $\text{C} \equiv \text{C}$ и обертоном $2 \cdot 1080$. Частоты колебаний $\text{C} - \text{H}$ связей для этильного и метильного радикалов находятся в области $2840 - 2960\text{ см}^{-1}$, т. е. в области, где, согласно литературным данным, и должны проявляться эти колебания ⁽⁵⁾.

Далее нами были исследованы спектры твердых фенилацетиленидов лития, натрия и калия, а также самого фенилацетилена (жидкого) (рис. 2). При сопоставлении спектров этих соединений видно, что в области от 800 до 1300 см^{-1} спектр фенилацетилена хорошо повторяется во всех фенилацетиленидах; но в спектре фенилацетиленида лития, кроме полос, имеющих в этой области у фенилацетилена, имеются новые интенсивные полосы около 1052

и 1196 см^{-1} . Следует отметить, что интенсивность этих полос зависит от среды, в которой получался фенилацетиленид лития. Так, в спектре фенилацетиленида лития, полученного в бензоле, обе полосы достаточно интенсивны, в то время как при получении фенилацетиленида лития в гексане интенсивность полосы около 1052 см^{-1} резко падает, а полосы около 1196 см^{-1} несколько возрастает.

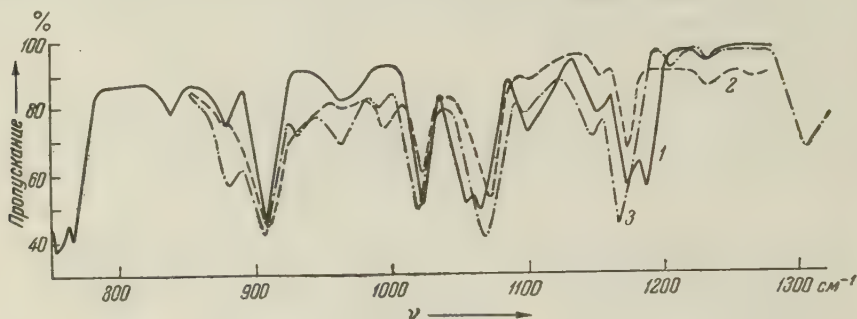


Рис. 2. И.-к. спектры кристаллических фенилацетиленидов лития, натрия и калия. Призма NaCl. 1 — фенилацетиленид лития; 2 — фенилацетиленид натрия; 3 — фенилацетиленид калия

Сопоставление этих данных по фенилацетилениду лития с результатами ранее упоминавшегося приближенного расчета дает возможность предположить, что частота около 1200 см^{-1} может быть отнесена к связи $\equiv\text{C} - \text{Li}$ в свободной или слабо связанной молекуле фенилацетиленида лития, а частота около 1052 см^{-1} к связанной в комплекс. В области валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в спектре фенилацетиленида лития наблюдаются три интенсивные полосы около 1964 , 2057 и 2213 см^{-1} . Последнюю полосу мы относим к валентному колебанию $\text{C}\equiv\text{C}$, две же остальные, по-видимому, как и ранее, могут быть отнесены к обертонам или составным тонам.

Таким образом, настоящая работа показала, что молекулы ацетиленидов лития в кристаллах образуют прочные комплексы как между собой, так и с другими соединениями (аммиак). Полученные полосы около 1060 и 1080 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям групп $\equiv\text{C} - \text{Li} \dots$ в комплексах. Частота же валентного колебания свободных групп $\equiv\text{C} - \text{Li}$, по-видимому, лежит около 1200 см^{-1} , что наблюдалось в случае фенилацетиленида лития. Эти данные подтверждают сделанное нами ранее предположение⁽⁶⁾ о большей склонности ацетиленидов лития к образованию комплексов по сравнению с самим ацетиленом. Это может быть объяснено повышенной полярностью связи $\equiv\text{C} - \text{Li}$ (по сравнению с $\equiv\text{C} - \text{H}$), а также более вероятным участием валентного электрона атома лития, использующего p -орбиту.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Родионов, Д. Н. Шигорин, Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 1, 120; Изв. АН СССР, сер. физ., № 9, 1110 (1958); ДАН, 123, № 1, 113 (1958); А. Н. Родионов, В. Н. Васильева, Т. В. Талалаева, Д. Н. Шигорин, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, 125, № 3, 562 (1959). ² Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, № 9, 1133. ³ Н. Moissan, C. R., 127, 911 (1898). ⁴ J. Wotiz, F. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 71, 3441 (1949). ⁵ Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957. ⁶ Д. Н. Шигорин, Пробл. физ. хим., в. 1 (1958).

А. А. РЯБЕНИН и Л. Г. МАТЮХИНА

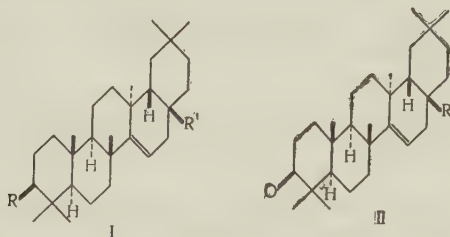
ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИТЕРПЕНОВ

МИРИКАДИОЛ ИЗ КОРЫ MYRICA GALE L.

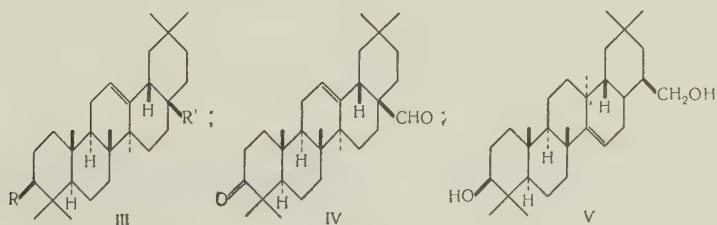
(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 22 VI 1959)

Из коры *Myrica gale* L., собранной в августе в окрестностях Ленинграда, мы выделили новый тритерпен $C_{30}H_{50}O_2$ с т. пл. 273—274°, названный мирикадиолом. Однородность этого вещества подтверждена омылением его диацетата, в результате которого образовалось исходное вещество с той же температурой плавления. Окислением хромовым ангидридом в пиридине мирикадиол был превращен в диоксосоединение $C_{30}H_{46}O_2$, образующее дисемикарбазон. В спектре этого соединения, названного мириконалем, обнаружены две полосы поглощения — при 1709 см^{-1} (циклогексанон) и при 1726 см^{-1} (альдегид). Мирикадиол, следовательно, является первично-вторичным диолом.

Восстановив мирикональ по Вольфу — Кижнеру, мы получили углеводород $C_{30}H_{50}$, оказавшийся тараксереном (I, $R=H$; $R'=CH_3$)



Для идентификации этого углеводорода был приготовлен тараксерен из тараксерона. Тараксерон (II, $R=CH_3$) и тараксерол (I, $R=OH$; $R'=CH_3$) были найдены в коре различных видов ольхи⁽¹⁾. Мы выделили тараксерон из коры *Alnus incana* (L.) Moench. Он был идентифицирован восстановлением в тараксерол и сравнением спектра поглощения последнего в области $1800\text{—}800\text{ см}^{-1}$ со спектром тараксерола, приведенным в литературе⁽²⁾. Тараксерен, приготовленный восстановлением тараксерона по Вольфу — Кижнеру, оказался идентичным полученному из мирикадиола. Идентичность доказана плавлением смешанной пробы и сравнением спектров поглощения в области $1800\text{—}800\text{ см}^{-1}$. Известно⁽³⁾, что тараксерен при насыщении его раствора хлористым водородом в течение нескольких минут при комнатной температуре превращается в олеан-12-ен (III, $R=H$; $R'=CH_3$)



В нашем опыте, проведенном в тех же условиях, тараксерен, полученный из мириконаля, был полностью изомеризован в олеан-12-ен.

Таким образом было доказано, что мирикадиол является тараксерендиолом. При изомеризации кислотой он должен был превратиться в соответствующий олеан-12-ендиол. Действительно, при действии хлористого водорода на хлороформный раствор мирикадиола образовался изомерный диол. Диацетат того же олеанендиола был получен нагреванием уксуснокислого раствора мирикадиола в присутствии соляной кислоты. Олеанендиол, образующийся при кислотнo-каталитической перегруппировке мирикадиола, был идентифицирован с эритродиолом (III, $R=OH$, $R'=CH_2OH$) определением температуры плавления и $[\alpha]_D$ диола и диацетата и температуры плавления диформата. Кислотная изомеризация мириконаля (II, $R=CHO$) должна была привести к образованию олеанонового альдегида (IV); этот кетоальдегид неизвестен, были получены лишь его моно- и диоксим (⁴). Кетоальдегид, образовавшийся в нашем опыте изомеризации мириконаля, не имел определенной температуры плавления, температура плавления диоксима совпадала с указанной для диоксима олеанонового альдегида.

Изложенным доказывается строение мирикадиола, как тараксер-14-ен-3 β, 28-диола (V).

Экспериментальная часть

Бензольный экстракт из 5 кг сухой коры *Myrica gale* L. выпарили и остаток растворили в большом количестве кипящего ацетона. При стоянии выпали кристаллы мирикадиола с т. пл. 273—274° (1,5 г); после испарения части ацетона выделилось еще 24 г почти чистого вещества, которое после перекристаллизации из диоксана плавилось при 273—274°. Насыщенный раствор мирикадиола в диоксане при охлаждении образует прозрачный гель, в котором через несколько дней, иногда недель, начинают выделяться сrostки игл и растворитель.

Найдено %: C 81,42; 81,39; H 11,72; 11,71
 $C_{30}H_{50}O_2$. Вычислено %: C 81,39; H 11,38.

Диацетат мирикадиола, перекристаллизованный из спирта с хлороформом, плавится при 256,5° $[\alpha]_D \pm 1^\circ$ (с 0,8).

Найдено %: C 77,72; 77,66; H 10,33; 10,86
 $C_{34}H_{54}O_4$. Вычислено %: C 77,52; H 10,33.

При омылении диацетата метанольным раствором едкого кали получен мирикадиол с т. пл. 273—274°.

М и р и к о н а л ь. 1,5 г мирикадиола растворили в пиридине, добавили раствор 1,5 г хромового ангидрида в пиридине и оставили на ночь. Мирикональ кристаллизуется из спирта с бензолом в пластинках с т. пл. 256—257°.

Найдено %: C 82,26; H 10,58
 $C_{30}H_{46}O_2$. Вычислено %: C 82,13; H 10,57

Температура плавления дисемикарбазона 298°, бис-2,4-динитрофенилгидразона 247°. Анализ дисемикарбазона:

Найдено %: N 15,33
 $C_{32}H_{56}O_2N_6$. Вычислено %: N 15,09.

Т а р а к с е р е н. а) Раствор 0,7 г мириконаля, 30 мл диэтиленгликоля и 1 мл гидразингидрата (100%) кипятили в течение 1 часа. Добавили раствор 0,7 г едкого кали в 10 мл диэтиленгликоля, отогнали воду и гидразингидрат и проводили реакцию дальше при 230—240° в течение 9 час. При

охлаждении выпали кристаллы с т. пл. 239—240° (0,65 г), после перекристаллизации из спирта с бензолом, т. пл. 241°—242° $[\alpha]_D \pm 2^\circ$ (с 0,32). Лит. данные: т. пл. 242—244° $[\alpha]_D + 3^\circ$ (3).

Найдено %: С 87,80; 87,89; Н 12,05; 11,86
 $C_{30}H_{50}$. Вычислено %: С 87,73; Н 12,27.

б) Из коры серой ольхи был извлечен тараксерон с т. пл. 240—242° (лит. данные: т. пл. 241—243°) (4a). Восстановлением натрием в изобутиловом спирте он был превращен в тараксерол с т. пл. 278—280° (лит. данные: 279—281) (4б). 200 мг тараксерона и 1,5 г безводного гидразина в 10 мл диэтиленгликоля нагревали при 200° в течение 8,5 час., добавили 0,2 г едкого кали и проводили реакцию еще 8 час. при 220°. Выпавшие кристаллы имели т. пл. 240°, после перекристаллизации из спирта с бензолом т. пл. 242°.

Смешанная проба углеводов, полученных в опытах а) и б) плавилась при 242°. Спектры этих веществ в области 1800—800 см⁻¹ были одинаковыми.

Олеан-12-ен. В раствор 80 мг тараксерена (из опыта а) в 25 мл хлороформа в течение 3 мин. пропускали хлористый водород; промыли раствором щелочи и выпарили. Перекристаллизованный из метанола с хлороформом олеан-12-ен плавился при 161,5—162,5°, $[\alpha]_D + 101^\circ$ (с 0,32). Лит. данные: т. пл. 160—161°, $[\alpha]_D + 96^\circ$ (3).

Эритродиол. а) 300 мг мирикадиола в 30 мл уксусной кислоты, содержащей 1,5 мл соляной кислоты, нагревали в течение 10 мин. при 90°. Выделен диацетат эритродиола; перекристаллизованный из спирта он плавился при 184,5—185,5°, $[\alpha]_D + 60^\circ$ (с 0,8). Лит. данные: т. пл. 184—185°, $[\alpha]_D + 59^\circ$ (5).

Найдено %: С 77,52; 77,36; Н 10,56; 10,54
 $C_{34}H_{54}O_4$. Вычислено %: С 77,27; Н 10,62.

Диацетат эритродиола омылили кипячением в метанольном растворе едкого кали. Эритродиол плавился при 231,5—232,5°, $[\alpha] + 83^\circ$ (с 1,2). Лит. данные: т. пл. 235—237°, $[\alpha]_D + 76^\circ$, $+80^\circ$ (5).

Найдено %: С 81,49; 81,42; Н 11,60; 11,66
 $C_{30}H_{50}O_2$. Вычислено %: С 81,39; Н 11,38.

б) В раствор 500 мг мирикадиола в 100 мл хлороформа пропускали хлористый водород в течение 2 час. Выделено вещество с т. пл. 228—230°. Смесь его с эритродиолом, полученным в опыте а) плавилась при 231—232°. Был получен диформат с т. пл. 195—197°. Лит. данные: т. пл. 195° (4a).

Олеановый альдегид. Изомеризация мириконаля в условиях предыдущего опыта привела к получению вещества, не имевшего определенной температуры плавления; диоксим плавился при 264°. Лит. данные: т. пл. 263° (4a). Удельное вращение определено в хлороформных растворах. Спектры сняты в суспензии в вазелиновом масле.

Микроанализы выполнены Е. А. Соколовой, спектральные исследования Л. Д. Шишкиной. В работе принимал участие В. Тихонов.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Simonsen, W. C. J. Ross, The Terpenes, 4, 276 (1957). ² M. S. Chapiroⁿ, Bull. Soc. Chim., 1955, 1630. ³ J. L. Courtney, R. M. Gascoigne, A. Z. Szumer, J. Chem. Soc., 1958, 881. ⁴ Elsevier's Encyclopaedia of Org. Chemistry, a) 14 (1940), Suppl. (1952), p. 539, б) p. 1192 S, в) p. 1190S. ⁵ C. Djerassi, R. M. McDonald, A. J. Lemlin, J. Am. Chem. Soc., 75, 5940 (1953).

Е. А. ТИМОФЕЕВА, член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН,
Ю. Н. ПЛОТНИКОВ и В. М. КЛЕЙМЕНОВА

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ *n*-НОНАНА НА АЛЮМОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В одной из предыдущих работ ⁽¹⁾ нами были изучены превращения некоторых углеводородов нормального строения, в том числе и *n*-нонана, на алюмохромокалиевом катализаторе. При проведении этих углеводородов через контакт при 500° и объемной скорости 0,5 час.⁻¹ нам удалось получить катализаты с содержанием до 13,5% олефинов. Однако при этом в катализатах содержалось также до 39% ароматических углеводородов. В дальнейшем было найдено, что при применении алюмохромового катализатора без щелочных добавок отношение выходов непредельных и ароматических углеводородов может быть значительно повышено. Например, в присутствии алюмохромового катализатора состава Al₂O₃ (94,2 мол.%) + Cr₂O₃ (5,8 мол.%) при 500° и объемной скорости пропускания углеводорода 0,5 час.⁻¹ из *n*-гексана получен катализат, содержащий 23% непредельных и 16% ароматических углеводородов. В тех же условиях на алюмохромокалиевом катализаторе в катализате *n*-гексана найдено 13,7% олефинов и 43% ароматических углеводородов. В других условиях — при 475° и объемной скорости 2,1 час.⁻¹ — в присутствии алюмохромового катализатора без щелочной добавки мы получили катализат, практически не содержащий бензола, в то время как в нем было обнаружено 12% гексенов ⁽²⁾.

Представлялось интересным исследовать на таком же катализаторе дегидрогенизацию *n*-алканов большего молекулярного веса тем более, что в литературе имеется очень мало работ в этой области. Так, лишь в работе Хуга ⁽³⁾, изучавшего дегидроциклизацию *n*-алканов состава C₆—C₉, приводятся данные по содержанию в катализате *n*-нонана ароматических и непредельных углеводородов. При 465° и скорости 0,22 час.⁻¹ на окиси хрома авторы получили 52% ароматических и 15% непредельных углеводородов.

В настоящей работе проведено исследование дегидрогенизации *n*-нонана в зависимости от температуры и объемной скорости на алюмохромовом катализаторе без добавок. Методика проведения опытов и анализа катализатов описана нами в предыдущей работе ⁽²⁾. Реакция проводилась в точной системе при атмосферном давлении. Количество катализатора 30 мл. В каждый опыт мы брали по 200 мл *n*-нонана (т. кип. 150,6°; n_D^{20} 1,4055; d_4^{20} 0,7182). Длительность опыта при объемной скорости 2,1 час.⁻¹ составляла 3 час. 10 мин., а при скорости 4,2 час.⁻¹ — 1,5 часа. Анализ подвергался как катализат, соответствующий 200 мл пропущенного *n*-нонана, так и половине его; анализировались также некоторые отдельные порции катализата, которые соответствовали 10 мл пропущенного нонана, что позволило построить кривую изменения активности катализатора во времени (рис. 1).

Образующийся в реакции газ содержал от 92 до 97% водорода, от 1,5 до 3,5% непредельных и от 1,0 до 4,5% предельных углеводородов. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Свойства и состав катализаторов *n*-нонана, полученных при дегидрировании его на алюмохромовом катализаторе

Количество пропущенного <i>n</i> -нонана, мл	Т-ра, °C	Объемная скорость, час. ⁻¹	Выход катализатора, %	Количество выделившегося газа мл (н.т.д.)	n_D^{20}	Содержание углеводородов в катализате, %	
						непредельных	ароматических
100	400	2,1	98,6	2000	1,4085	7,8	<1
200			98,7	3800	1,4085	7,6	<1
100	450	2,1	95,5	9100	1,4175	13,1	8,0
200			96,0	16350	1,4165	12,4	8,5
100	475	2,1	93,0	13100	1,4245	15,1	16,4
200			94,0	22700	1,4225	13,9	14,5
100	427	4,2	98,0	2800	1,4100	9,4	1,8
200			98,3	5100	1,4095	8,8	<1
700			98,7	12750	1,4095	7,9	<1
100	475	4,2	93,0	9000	1,4190	14,1	11,5
200			93,5	16000	1,4170	13,7	10,0

Как видно из данных табл. 1, повышение температуры с 400 до 475° при объемной скорости 2,1 час.⁻¹ сопровождается увеличением содержания олефинов всего лишь с 8% до 14—15%, однако при этом содержание ароматических углеводородов возрастает гораздо сильнее, а именно от следов до 15—16%. Таким образом, с точки зрения селективности протекания реакции дегидрирования *n*-нонана при объемной скорости 2,1 час.⁻¹ температура 400° является более подходящей.

Повышение объемной скорости с 2,1 час.⁻¹ до 4,2 час.⁻¹ при 475° почти не отражается на выходе олефинов, однако содержание ароматических углеводородов при этом снижается примерно в 1,5 раза — с 15—16% до 10—12%. При 427° и объемной скорости 4,2 час.⁻¹ ароматические углеводороды образуются в небольших количествах лишь в начале опыта, затем их содержание в катализатах находится в пределах ошибки определения (менее 2%). Содержание олефинов в этих условиях составляет 9%. Если же над катализатором пропустить не 200, а 700 мл *n*-нонана, то содержание олефинов снижается всего лишь на 1%. В этих условиях катализатор проводил реакцию дегидроенизации 700 мл *n*-нонана без регенерации в течение 11,5 час., при этом активность его незначительно падает лишь в первые 1,5 часа работы, а затем остается практически на одном уровне: содержание олефинов в катализате составляет 9% при почти полном отсутствии ароматических углеводородов.

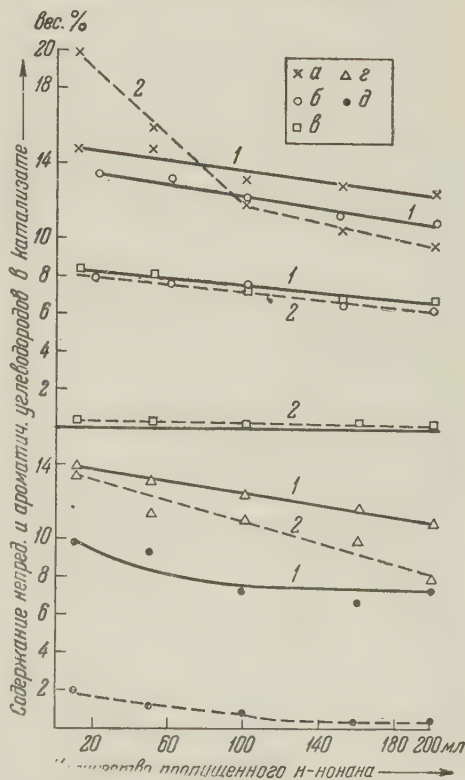


Рис. 1. Содержание непредельных (1) и ароматических (2) углеводородов в катализатах *n*-нонана в зависимости от количества пропущенного *n*-нонана. а, б, в — объемная скорость 2,1 час.⁻¹: а — 475°, б — 450°, в — 400°; г, д — объемная скорость 4,2 час.⁻¹: г — 475°, д — 427°

С целью изучения состава непредельных углеводородов катализат *n*-нонана, полученный в опыте, проведенном при 475° и объемной скорости 2,1 час.⁻¹, пропускался над силикагелем, обработанным HCl и перекисью водорода в условиях, описанных Топчиевым с сотрудниками (⁴). В результате удалось выделить парафиновую часть катализата и 95%-ный концентрат непредельных углеводородов, который затем анализировался при помощи спектров комбинационного рассеяния. При этом было установлено, что олефины состоят в основном из нонена-4. Однако не исключено, что имеются и другие нонены, но в таких количествах, которые не обнаруживаются этим методом. Парафиновая часть, судя по константам, состоит из чистого *n*-нонана, что было подтверждено методом газожидкостной хроматографии на приборе, аналогичном описанному нами ранее (²). Об отсутствии в парафиновой части катализата изоалканов с третичным атомом углерода свидетельствует также отрицательная реакция с хлорным железом (⁵).

Таким образом, в результате проведенной работы оказалось возможным проводить селективно реакцию дегидрогенизации *n*-нонана в присутствии алюмохромового катализатора с выходом ноненов 8—9% без заметного протекания реакции ароматизации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 896. ² Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и др., ДАН, 125, № 6, 1272 (1959). ³ Н. Hoog, J. Verheus, E. J. Zuiderweg, Trans. Farad. Soc., 35, 993 (1939). ⁴ А. В. Топчиев, Э. Х. Исхакова, И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, Хим. и технол. топлива и масел, № 11, 26 (1957). ⁵ Е. М. Терентьев, Л. М. Розенберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 385.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Ю. БАБКИН, В. С. ВАСИЛЬЕВА, И. В. ДРОГАЛЕВА,
А. В. КИСЕЛЕВ, А. Я. КОРОЛЕВ и К. Д. ЩЕРБАКОВА*

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНЕЗЕМА ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАНОМ НА АДсорбЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 13 VI 1959)

Природа поверхности и ее химическое модифицирование оказывают большое влияние не только на поведение высокодисперсных тел, как адсорбентов и катализаторов, но сказывается также на свойствах наполненных материалов на основе полимеров. Мы показали (¹⁻⁶), что модифицирование высокодисперсных материалов (сажи, кремнеземы) проведением поверхностных химических реакций позволяет в широких пределах регулировать природу поверхности и их физико-химические свойства **. В результате подобного модифицирования адсорбция паров, например, воды на кремнеземах *** и сажах может изменяться в десятки и сотни раз.

В настоящем сообщении рассматривается влияние на адсорбционные свойства степени модифицирования поверхности высокодисперсного непористого образца кремнезема (аэросил) реакцией с триметилхлорсиланом. Поверхность исходного аэросила была не вполне гидратированной, поэтому реакция с триметилхлорсиланом приводила лишь к частичному ее модифицированию, так как дегидратированная часть поверхности в реакцию не вступала. Эта дегидратированная часть поверхности является гидрофобной (^{4,8}), модифицированная же часть, покрытая группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, также является гидрофобной, поэтому исходный образец после модифицирования адсорбировал пар воды лишь очень слабо (¹). В настоящей работе мы ставили задачу снизить адсорбцию паров других веществ, в частности насыщенных углеводородов, мало чувствительных³ к дегидратации поверхности кремнезема (^{4,9}). Это вызывало необходимость увеличения степени покрытия поверхности группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ настолько, чтобы часть, оставшаяся непокрытой, была бы недоступна для молекул органических веществ. Так как увеличения степени покрытия группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ можно было ожидать лишь для более гидратированной поверхности, то была применена гидротермическая обработка исходного аэросила и уже после этого обработка триметилхлорсиланом. Таким образом, в этой работе нами были изучены следующие четыре образца кремнезема: 1) исходный аэросил (¹)—образец А1, 2) исходный аэросил, модифицированный в парах триметилхлорсилана (¹),— образец А1М, 3) аэросил, гидратированный в автоклаве,— образец А1Г и 4) аэросил, гидратированный в автоклаве и затем модифицированный в парах триметилхлорсилана,— образец А1ГМ.

Количество привитых к поверхности кремнезема триметилсилильных групп определялось по привесу образцов и микроэлементарным анализом.

Величины удельной поверхности образцов s , данные анализа, величины средней концентрации триметилсилильных групп, $\alpha_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$ и величины средней степени покрытия этими группами поверхности $\theta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$ приведены

* При участии Л. И. Дорошиной, М. Г. Кузьминой, Г. М. Люлиной и Л. Ф. Павловой.

** Подробнее литературу см. в (¹).

*** О влиянии гидрофобизации аэросила на адсорбцию воды см. также (?).

в табл. 1. Величина $\theta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$ определялась исходя из того, что вандерваальсовы размеры этой группы соответствуют площади $\omega_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}^0 = 42 \text{ \AA}^2$ или концентрации $\alpha_{\text{mSi}(\text{CH}_3)_3} = 2,3_5$ групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на 100 \AA^2 . В действительности эти группы, вследствие сложного рельефа поверхности аэросила, не располагаются столь правильно, так что величина предельно возможной концентрации групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на поверхности аэросила при наиболее

Таблица 1

Удельная поверхность, результаты микроэлементарного анализа и степень заполнения поверхности группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Образцы кремнезема		Удельная поверхность s , м ² /г	Содержание углерода, %	Количество хемосорбированных групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на 100 \AA^2	Средняя степень заполнения поверхности $6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
обозначение	характеристика				
A1	Исходный	170	0	0	0
A1M	Обработан в парах триметилхлорсилана	170	$\left. \begin{matrix} 1,28 \\ 1,29 \end{matrix} \right\} 1,28$	1,38	$\sim 0,58$
A1Г	Гидратирован при 350° в течение 19,5 час.	50*	0	0	0
A1ГМ	Гидратирован при 350° 19,5 час. и затем обработан паром триметилхлорсилана	50	$\left. \begin{matrix} 0,61 \\ 0,70 \end{matrix} \right\} 0,65$	2,21	$\sim 0,93$

* Длительная и жесткая гидротермическая обработка вызывает сокращение поверхности кремнезёмов и алюмокремнезёмов (¹⁰).

благоприятном их взаимном расположении может и несколько отличаться от указанной величины $\alpha_{\text{mSi}(\text{CH}_3)_3} = 2,3_5$ групп на 100 \AA^2 . Однако для приблизительной оценки средней степени заполнения поверхности аэросила группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ можно применить это значение предельной концентрации. Отсюда $\theta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = \alpha_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} / 2,3_5$. Группы $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, благодаря своим большим размерам, могут экранировать часть гидроксильных групп поверхности кремнезема. Следует также отметить, что реакция с $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ даже предельно гидратированной поверхности кремнезема не может привести к совершенно плотному расположению этих групп, так как в процессах хемосорбции обычно между фиксирующимися молекулами адсорбата остаются небольшие «просветы», в которые уже не могут войти новые молекулы тех же размеров. Это создает некоторую мозаичность структуры химически модифицированной поверхности и оставляет возможность проникновения в такие «просветы» молекул, имеющих значительно меньшие размеры.

Для всех четырех образцов мы изучили изотермы адсорбции паров гексана, бензола, метанола и воды. Перед опытами образцы откачивались в вакуумных адсорбционных установках при 150°.

На рис. 1 приведены полученные изотермы адсорбции паров *n*-гексана, бензола и метанола. Модифицирование вызывает уменьшение адсорбции всех этих веществ. В случае гексана (рис. 1, а) переход от гидратированной поверхности к поверхности, модифицированной примерно на 58 %, вызывает вначале лишь незначительное уменьшение адсорбции. В области относительного давления пара p/p_s от 0 до 0.1 изотерма адсорбции на модифицированном исходном образце A1M практически еще совпадает с изотермой адсорбции на исходном и гидратированном образцах A1 и A1Г. Это, вероятно, связано с тем, что в случае образца A1M гексан преимущественно адсорбируется на дегидратированных, не покрытых группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, частях поверхности (гексан мало чувствителен к уменьшению концентрации гидроксильных групп на поверхности адсорбента (^{4,9})). Однако более глубокое модифицирование поверхности, примерно на 93 %, понизило адсорбцию гексана очень сильно (при $p/p_s = 0,1$ в 15 раз). Очевидно, поверхность образца A1ГМ, модифицированная примерно на 93 %,

покрыта группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ настолько плотно, что свободные «просветы» на такой поверхности недоступны для больших молекул гексана. Триметилсилильные группы, удаляя адсорбирующую поверхность от кремнеземного остова аэросила, ослабляют дисперсионные взаимодействия с поверхностью, что и приводит к значительному уменьшению адсорбции

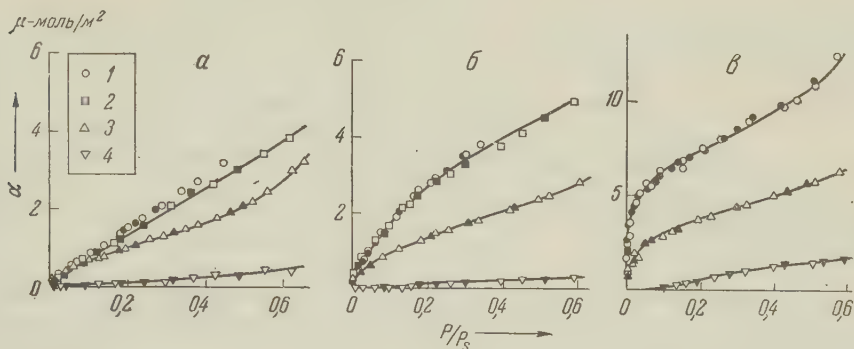


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров *n*-гексана (а), бензола (б) и метанола (в) на образцах аэросила: 1 — исходном А1, 2 — гидратированном А1Г, 3 — модифицированном А1М и 4 — модифицированном после гидратации А1ГМ.

гексана на модифицированном на 93 % аэросиле по сравнению с исходным и гидратированным образцами, а также с образцом, модифицированным на 58 %.

Адсорбция бензола еще более чувствительна к степени покрытия поверхности группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Как видно из рис. 1, б, адсорбция при $p/p_s = 0,1$ на модифицированном примерно на 58 % аэросиле А1М уменьшилась по сравнению с адсорбцией на исходном (А1) и гидратированном (А1Г) в 1,8 раза, в то время как на образце А1ГМ, степень покрытия которого достигала около 93 %, адсорбция при $p/p_s = 0,1$ оказалась в 65 раз меньше, чем на гидратированном. Столь резкое уменьшение адсорбции бензола осуществляется не только за счет ослабления дисперсионных взаимодействий, но и в значительной степени за счет ослабления электростатического взаимодействия его молекул с гидроксильными группами поверхности (⁴, ¹¹). Это электростатическое взаимодействие весьма чувствительно к удалению гидроксильных групп с поверхности аэросила при их замещении на неполярные группы. В случае поверхности, модифицированной примерно на 58 %, для молекул бензола остается доступной часть дегидратированной поверхности кремнезема, дисперсионное взаимодействие с которой близко к таковому с гидратированной поверхностью, как при адсорбции гексана. В этом случае адсорбция бензола снизилась главным образом за счет ослабления взаимодействий электростатического характера с гидроксильными группами, замененными или экранированными группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. В случае же аэросила А1ГМ, модифицированного на 93 %, слой групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ на его поверхности значительно плотнее. И если на поверхности модифицированного на 58 % аэросила А1М между группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ оставались дегидратированные части поверхности кремнезема, на которых могли расположиться большие молекулы бензола, то на поверхности аэросила А1ГМ таких мест уже нет. На такой поверхности бензол адсорбируется только на слое групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; при этом дисперсионные взаимодействия сильно ослабляются. О чрезвычайно слабом взаимодействии адсорбата с адсорбентом в этом случае говорит вогнутая форма изотермы адсорбции бензола.

Сопоставление изотерм адсорбции метанола показало (рис. 1, в), что при переходе от гидратированной поверхности к поверхности, покрытой на 55 % группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, адсорбция метанола уменьшается приблизительно в два раза. Переход же к поверхности, покрытой на 93 % (образец А1ГМ),

снижает величину адсорбции метанола при $p/p_s = 0,1$ в 16 раз. Изотерма адсорбции метанола становится слабо вогнутой, что при весьма малых величинах адсорбции характерно для случая чрезвычайно слабых взаимодействий адсорбата с адсорбентом. Причиной этого, по-видимому, такова же, как и при адсорбции бензола.

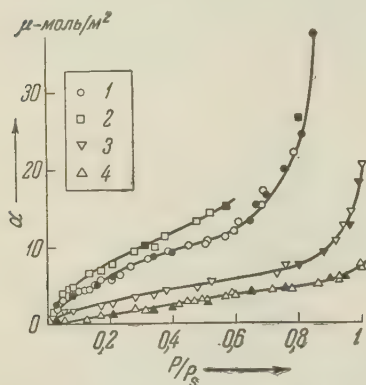


Рис. 2. Изотерма адсорбции пара воды на образцах аэросила: 1 — А1, 2 — А1Г, 3 — А1М и 4 — А1ГМ

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции пара воды. На исходном аэросиле А1 вода адсорбируется несколько меньше, чем на гидратированном А1Г, в связи с тем, что степень гидратации поверхности исходного образца меньше. Наименьшая адсорбция воды получена на образце А1М, поверхность которого покрыта группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ примерно лишь на 58 %, в то время как на более полно (на 93 %) модифицированном образце А1ГМ адсорбция воды несколько больше. Это связано с тем, что в первом случае оставшаяся доступной для адсорбции воды поверхность кремнезема дегидратирована, а во втором

случае сильно гидратированная часть поверхности кремнезема, оставшаяся не покрытой группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, остается еще доступной для молекул воды, обладающих в нашем ряду адсорбатов наименьшими размерами. Поэтому, хотя общая поверхность, не покрытая группами $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, сократилась, ее способность адсорбировать воду выросла.

Из этого сопоставления видно, что модифицирование поверхности на 58 % уменьшает адсорбцию метанола, бензола и гексана слабее, чем адсорбцию воды, в то время как более полное модифицирование приводит к резкому уменьшению адсорбции, в особенности бензола. Резкое снижение адсорбции углеводов представляет интерес и для хроматографического разделения углеводородных смесей газо-адсорбционным методом, который обычно применяется лишь для разделения низших углеводов, потому что более тяжелые углеводороды адсорбируются слишком сильно. В случае сильно модифицированного кремнезема адсорбция более тяжелых углеводов, во-первых, значительно снижается и, во-вторых, изотерма становится близкой к линейной. Это позволяет сдвинуть границу между газо-адсорбционным и газо-жидкостным методом в сторону более тяжелых углеводов, сохранив преимущества большой химически и термически устойчивой поверхности. При должном устранении мозаичности модифицирующего слоя возможно удастся объединить преимущества адсорбционного и распределительного вариантов хроматографии газов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Всесоюзный научно-исследовательский институт
авиационных материалов

Поступило
11 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Киселев, Н. В. Ковалева и др., ДАН, **124**, 617 (1959).
- ² А. Я. Королев, Четвертая Всесоюз. конф. по коллоидной химии, рефераты докладов, Изд. АН СССР, 1958. ³ А. В. Киселев, Вестн. АН СССР, № 10, 43 (1957).
- ⁴ А. В. Киселев, В сборн. The Structure and Properties of Porous Materials, London, 1958, p. 257. ⁵ А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, VIII Менделеевский съезд, рефераты докладов, Изд. АН СССР, 1959, стр. 129.
- ⁶ А. Я. Королев, Т. Н. Малова, В. И. Романова, Полиграфич. производство, 7, 25 (1957). ⁷ G. J. Young, J. J. Chessick, J. Coll. Sci., **13**, 358 (1958).
- ⁸ А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Колл. журн., **19**, 562 (1957). ⁹ А. А. Исириян, А. В. Киселев, ДАН, **115**, 343 (1957); Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, ДАН, **119**, 298 (1958). ¹⁰ А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев и др., ЖФХ, **30**, 2149 (1956). ¹¹ А. В. Киселев, А. Д. Пошкус, ДАН, **120**, 834 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Л. БЕГЛАРЯН и Н. Х. АБРИКОСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Bi_2Te_3 — Bi_2S_3

(Представлено академиком И. В. Тананавым 20 VI 1959)

В настоящее время большой интерес представляет исследование трех более компонентных систем с целью изыскания новых полупроводниковых материалов. Некоторые халькогениды элементов пятой группы таблицы Менделеева и твердые растворы на их основе уже нашли применение в термоэлектрической и фотоэлектрической технике. Так, например, сульфид висмута применяется в качестве фотосопротивления (¹). В термоэлектрических холодильниках при использовании теллурида висмута было достигнуто снижение температуры на 40° (²).

Известно, что эффективность термоэлементов пропорциональна отношению электропроводности к теплопроводности ветвей термопары. Как указывал А. Ф. Иоффе (³), это отношение можно увеличить при использовании многокомпонентных систем, состоящих из тяжелых атомов. Действительно, при замене теллурида висмута твердыми растворами, образующимися в системах Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , вследствие уменьшения теплопроводности решетки удалось значительно увеличить эффективность термоэлементов (^{4,5}). Термоэлектрические свойства сплавов системы Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 не исследованы.

Имеется работа (⁶) о подвижности электронов и дырок в прилегающей к теллуриду висмута области до концентрации 30 мол. % Bi_2S_3 . Авторами работы предполагается существование твердого раствора от теллурида висмута до соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, которые имеют одинаковую кристаллическую структуру.

В одной из ранних работ (⁷) построена диаграмма состояния системы Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 (рис. 1). По данным автора, в этой системе существует одно соединение $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$, образующее эвтектику с теллуридом висмута. Следует отметить, что в указанной работе исследования проводились на неотожженных, а следовательно, неравновесных образцах. Образование соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, отвечающего составу природного минерала тетрадимита, автором работы отрицается.

Кристаллическая структура минерала тетрадимита подробно исследована Д. Хакером (⁸), который показал, что тетрадимит имеет ромбоэдрическую структуру с параметрами $a = 11,31 \text{ \AA}$ и $\alpha = 24^\circ 10'$. В структуре тетрадимита характерно слоистое расположение атомов висмута, теллура и серы в порядке $\text{Te} - \text{Bi} - \text{S} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{S} \dots$ и т. д. Характеру связей между атомами одного слоя и атомами между слоями посвящена работа (⁹).

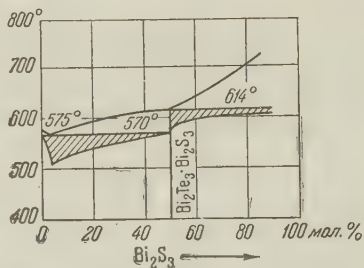


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Bi_2Te_3 — Bi_2S_3 по данным М. Амадори

Целью настоящей работы было проверить диаграмму состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ на равновесных сплавах, а также исследовать некоторые физические свойства сплавов.

Образцы для исследования готовились сплавлением висмута, теллура и серы в нужном соотношении в эвакуированных кварцевых ампулах.

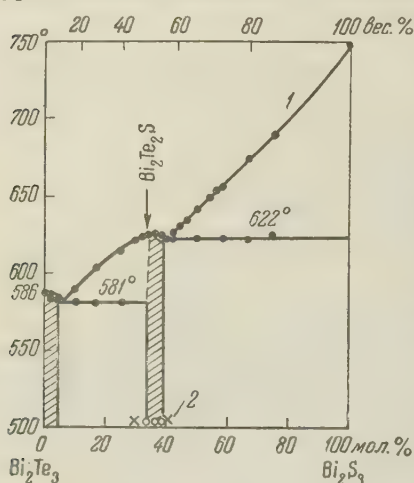


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ по нашим данным: 1 — остановки на термограммах, 2 — двухфазные сплавы; светлые кружочки — однофазные сплавы

построен по результатам записи кривых охлаждения, солидус — кривых нагревания равновесных сплавов. Диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ приведена на рис. 2. В этой системе образуется одна промежуточная фаза с областью протяженности при 530° , установленной по данным микроструктурного анализа, от состава, отвечающего соединению $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (33,3 мол. % Bi_2S_3) до 39 мол. % Bi_2S_3 . Эта фаза плавится с открытым максимумом при температуре $625,5^\circ$. Состав максимума несколько отклоняется от стехиометрического состава соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ в сторону больших концентраций Bi_2S_3 и по данным термического анализа отвечает составу сплава с 35 мол. % Bi_2S_3 . Отклонение максимума на диаграмме плавкости от состава соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ подтверждается исследованием микроструктуры. Литой сплав, отвечающий по составу соединению $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, был двухфазным. Структура этого сплава состояла из первично выделившихся кристаллов фазы, лежащей в средней части системы, и эвтектики, образованной этой фазой с твердым раствором на основе соединения Bi_2Te_3 . После длительного отжига при 530° этот сплав стал однофазным. Твердый раствор на основе соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ образует две эвтектики: с твердым раствором на основе теллурида висмута и с сульфидом висмута. Первая эвтектика лежит при концентрации 6 мол. % Bi_2S_3 и плавится при температуре 581° ; вторая

Теллур и сера очищались путем двукратной перегонки в вакууме. По данным спектрального анализа, в висмуте содержалось менее 0,0005% Ag и Sb, менее 0,001% Fe, Si, Cu, As, 0,015% Mg и Pb; в теллуре — менее 0,0001% Cu, Ag, As, Bi, Sb; в сере — менее 0,0001% Al и Fe, менее 0,001% Mg и менее 0,01% As. Для достижения равновесного состояния полученные сплавы подвергались длительному отжигу. Температура отжига была выбрана равной 530° для сплавов, богатых теллуридом висмута, и 580° для сплавов, содержащих более 50 мол. % Bi_2S_3 . После отжига сплавы закалялись на воздухе.

Термический анализ проводился на пирометре Н. С. Курнакова. В качестве эталона для дифференциальной термопары был выбран твердый раствор, содержащий 80 мол. % SnTe и 20 мол. % GeTe . Ликвидус был

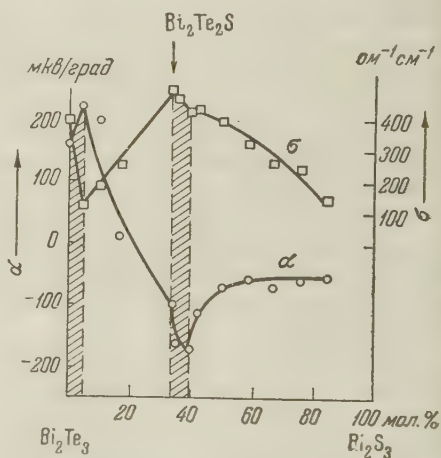


Рис. 3. Электрические свойства сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$

эвтектика — очень близко к однофазной области твердого раствора на основе соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, а именно 40 мол. % Bi_2S_3 , и плавится при температуре 622° . На основе теллурида висмута твердый раствор простирается при 530° до 4 мол. % Bi_2S_3 . Таким образом, результаты нашего исследования не подтвердили наличия твердого раствора между соединениями Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, как это предполагалось в работе (8).

Твердый раствор на основе сульфида висмута обнаружен не был. Однако сплавы были исследованы только до концентрации 98 мол. % Bi_2S_3 . Этот сплав, как литой так и отожженный, был двухфазным. На первично выделившихся кристаллах фазы Bi_2S_3 не было заметно дендритной ликвации, что говорит либо об отсутствии, либо об очень малой концентрации твердого раствора на основе сульфида висмута.

Были измерены электропроводность и термоэлектродвижущая сила сплавов после отжига (рис. 3). В твердых растворах на основе соединений Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ электропроводность уменьшается с увеличением концентрации сульфида висмута. Термоэлектродвижущая сила по абсолютной величине соответственно растет. Твердый раствор на основе соединения Bi_2Te_3 имеет положительный тип проводимости, на основе соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ — отрицательный тип. Уменьшение электропроводности и соответственное увеличение термоэлектродвижущей силы по мере увеличения содержания сульфида висмута в твердых растворах на основе соединений Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ обусловлено, по-видимому, уменьшением подвижности носителей тока при отклонении состава сплавов от стехиометрии.

На кривой зависимости микротвердости сплавов от состава, приведенной на рис. 4, также выявляются границы твердого раствора в средней части системы. Сплав, отвечающий составу $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ имеет минимальную твердость, что подтверждает существование соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$.

Был проведен рентгеноструктурный анализ соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$.

Рентгенограмма была снята в камере Дебая—Шерера на железном излучении. Полученные значения параметров решетки $a = 10,1 \text{ \AA}$ и $\alpha = 24^\circ 8'$ и интенсивности линий хорошо согласуются с литературными данными для минерала тетрадимита (8).

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Т. Коломиец, ЖТФ, 19, 1, 126 (1949). ² Н. J. Goldschmid, J. Electronics, 1, 2, 218 (1955). ³ А. Ф. Иоффе, С. В. Айрапетянц и др., ДАН, 106, № 6, 981 (1956). ⁴ С. С. Синани, Г. Н. Гордякова, ЖТФ, 26, в. 10, 2399 (1956). ⁵ Е. А. Коленко, Л. С. Стильбанс, Сборн. Полупроводники в науке и технике, 2, Изд. АН СССР, 1958, стр. 233. ⁶ С. В. Айрапетянц, Б. А. Ефимова и др., ЖТФ, 27, в. 9, 2167 (1957). ⁷ M. Amadori, Gazz. chim. Ital., 48, Parte II, 42 (1918). ⁸ D. Harker, Zs. Kristallogr., 89, 175 (1934). ⁹ С. В. Айрапетянц, Б. А. Ефимова, ЖТФ, 28, в. 8, 1768 (1958).

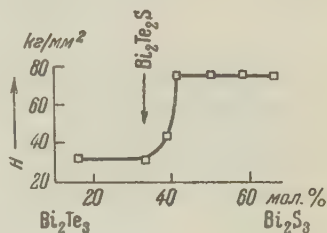


Рис. 4. Микротвердость сплавов системы Bi_2Te_3 — Bi_2S_3

Д. А. ВЯХИРЕВ и П. Ф. КОМИССАРОВ *

ВАКУУМНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 16 VI 1959)

В опубликованных работах по газовой хроматографии (^{1,2}) рекомендуется на выходе газа из хроматографической колонки создавать вакуум для обеспечения перепада давления на ее концах, необходимого для преодоления сопротивления слоя сорбента потоку газа-носителя, а также (при разделении высококипящих веществ) для предотвращения конденсации десорбирующихся веществ в камере фиксирующего прибора. Необходимость со-

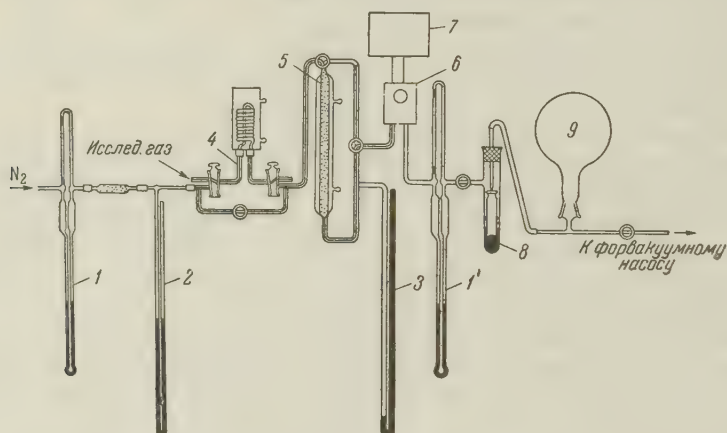


Рис. 1. Хроматографическая установка для элюентного анализа газов при пониженных давлениях: 1, 1' — реометры; 2, 3 — манометры; 4 — байпасный дозатор; 5 — хроматографическая колонка с рубашкой; 6 — фиксирующий прибор по теплопроводности типа ГЭУК-21; 7 — самопишущий потенциометр типа КВТ/1; 8 — маностат Картезиана; 9 — форбаллон

здания перепада давления на концах колонки возникает особенно часто в распределительной хроматографии, требующей применения длинных, узких колонок и сорбентов большой дисперсности. Чаще всего такой перепад создается путем повышения давления газа-носителя на входе его в колонку и реже — на выходе. В цитированных работах обращается внимание на необходимость введения поправки на обусловленное этим перепадом изменение удерживаемого объема по формуле Джемса и Мартина (³), но не делается никаких выводов в отношении влияния абсолютной величины давления внутри колонки на удерживаемый объем, высоту и ширину пика на выходной кривой. Наши исследования показывают, что это влияние может быть весьма значительным; его можно расценивать как положительное, поскольку понижение давления в колонке влечет за собой резкое сокращение продолжительности процесса разделения и в то же время повышает его эффективность.

Методика эксперимента. В колонке (см. рис. 1) создавалась постоянная температура путем пропускания воды из термостата че-

* В выполнении первоначальных экспериментов участвовал Л. Г. Левков

з рубашку. Поворотом кранов дозатора (4), исследуемый газ пропускался из газометра через медный змеевик дозатора, объем которого был точно мерен заранее, в ловушку с сухим льдом в ацетоне (на рисунке ловушка показана). Затем краны поворачивались на 180° и отобранная проба направлялась в колонку потоком газа-носителя (азота). Дозатор термостатировался при той же температуре, что и колонка. Скорость потока азота на входе и на выходе предварительно устанавливалась по показаниям реометра с помощью простейшего маностата специального маностата Картезиана, работающего только при пониженных давлениях. Предварительно устанавливались нужное давление в колонке и левое положение пера самописца. С момента впуска исследуемого газа в колонку начинался процесс проявления хроматограммы при заданных параметрах опыта, т. е. температуре, скорости потока азота, давлении и величине пробы исследуемого газа; хроматограммы записывались на пленочной ленте самопишущего потенциометра при различных давлениях внутри колонки и постоянстве других параметров опыта. По градуировочному графику показания самописца пересчитывались на концентрацию.

Результаты. На рис. 2 и 3 представлены выходные кривые *n*-бутана, полученные при разных давлениях, в координатах C, t и C, V , где C — выходная концентрация, t — время и V — объем азота, пропущенного через колонку за время t . Постоянные параметры опыта: адсорбент — силикагель, еМСК с поперечником зерен 0,25—0,5 мм, колонка 2×40 см; скорость потока на выходе 20 мл/мин; температура колонки и дозатора (термостата) $70 \pm 0,01^\circ$; объем пробы подаваемого в колонку из дозатора конц. бутана около 2 мл. Из рис. 2 и 3 видно, насколько резко уменьшается время выхода бутана из колонки и возрастает выходная концентрация при уменьшении давления внутри колонки.

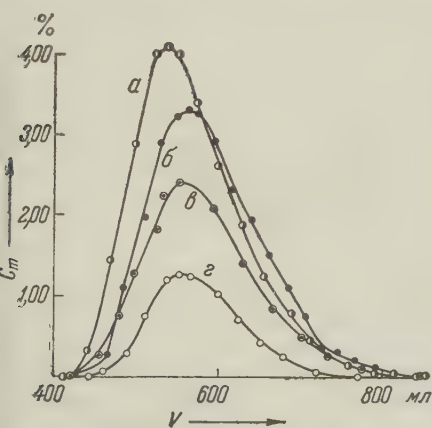


Рис. 3. Влияние понижения давления в колонке на выход *n*-бутана в координатах C, V . Обозначения кривых те же, что на рис. 2

носителя внутри колонки и обусловленным этим фактором увеличением скорости потока газа-носителя сквозь слой сорбента, что можно было непосредственно наблюдать по увеличению показаний реометра I' , измеряющего скорость потока внутри (или у выхода) колонки.

Измерения этой скорости α_2 при различных давлениях внутри колонки и постоянных скорости потока α_1 и давлении P_1 на входе показали, что между этими величинами имеется обратнопропорциональная зависимость, вытекающая из закона Бойля — Мариотта:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{P_2}{P_1} \quad (1)$$

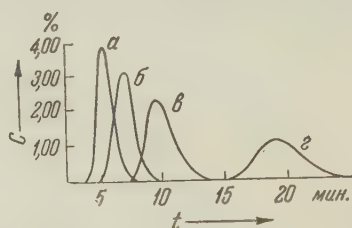


Рис. 2. Влияние понижения давления в колонке на выход *n*-бутана: в координатах C, t . а — $P = 176$ мм; б — 237 мм, в — 351 мм, г — 768 мм

Аналогичный эффект наблюдался для ряда газовых и жидких смесей.

На рис. 4 представлены выходные кривые смеси *n*-бутана и β -бутилена при пониженном и атмосферном давлениях в колонке. Параметры те же, что и в опытах рис. 2 и 3. Ускорение выхода адсорбированных веществ с понижением давления мы объясняем пропорциональным расширением газа-

или

$$\alpha_2 = \frac{K}{P_2}. \quad (2)$$

Известно, что скорость передвижения адсорбционной зоны определяется из уравнения (7, 8):

$$W = \frac{L}{t} = \frac{\alpha}{\Gamma}, \quad (3)$$

где W — скорость передвижения зоны по слою адсорбента, Γ — коэффициент адсорбции, L — длина слоя, t — время, в течение которого зона проходит по всему слою, т. е. время опыта или время выхода.

Подставив в это уравнение значение α из формулы (2), найдем время выхода t :

$$t = \frac{\Gamma L}{K} P_2. \quad (4)$$

Величина Γ пропорциональна удерживаемому объему $V_{\text{макс}}$, что вытекает из уравнения (3):

$$\Gamma = \frac{\alpha_2 t}{L} = \frac{V_{\text{макс}}}{L}. \quad (5)$$

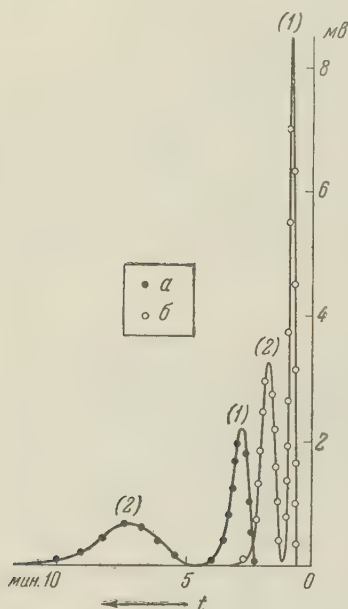


Рис. 4. Выходные кривые смеси n -бутана (1) и β -бутилена (2) при пониженном и атмосферном давлениях в колонке. Скорость потока на входе 45 мл/мин. Соотношение компонентов в смеси 1:1

Однако, как это видно из рис. 2 и 3, удерживаемый объем изменяется очень незначительно с понижением давления. Поэтому, как следовало ожидать, величина Γ также практически не зависит от давления. Следствием этого является постоянство члена $\Gamma L/K$ в уравнении (4) и прямопропорциональная зависимость времени выхода t от давления P . Выходные кривые на рис. 2 свидетельствуют также о том, что при понижении давления в колонке в пределах 768—176 мм полуширилка бутана $\Delta V_{1/2}$ (на половине высоты), выраженная в единицах объема ($\Delta V_{1/2} = \alpha_2 \Delta V$), практически не изменяется, тогда как выходная концентрация C_m возрастает весьма значительно.

Пока за недостатком экспериментального материала еще трудно дать достаточно строгое теоретическое обоснование данному явлению. По-видимому, постоянство ширины полосы здесь связано с тем, что имеет место постоянство соотношения коэффициента продольной диффузии D к скорости потока α_2 (9) при изменении давления в указанной области. Что касается увеличения выходной концентрации C_m , то, поскольку полуширина не изменяется, увеличение C_m не является результатом сжатия хроматографической зоны, особенно резко выраженного в случае повышения температуры. Вполне возможно, что концентрация увеличивается за счет уменьшения молярной доли газа-носителя при разрежении в тот момент, когда адсорбированное вещество десорбируется из колонки (см. (4), стр. 27).

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
15 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. H. Ray, J. Appl. Chem., **4**, 21 (1954).
- ² F. R. Сropper, A. H. Newwood, Nature, **172**, 1102 (1953); 1063 (1954).
- ³ A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., **52**, 679 (1952).
- ⁴ C. S. G. Phillips, Gaschromatography, Butterworth Scientific Publ., London, 1956.
- ⁵ Д. А. Вяхирев, А. И. Брук, ЖФХ, **31**, 17 (1957).
- ⁶ R. Gillmant, Analyt. Chem., **23**, 157 (1951).
- ⁷ Н. А. Шило, Л. К. Лепинь, С. А. Воскресенский, ЖРХО, **51**, 1107 (1929).
- ⁸ D. de Vault, J. Am. Chem. Soc., **65**, 532 (1943).
- ⁹ Н. М. Туркельтау, А. А. Жуховицкий, Зав. лаб., **23**, 1023 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. ИСАЕВ, Л. Я. МАРГОЛИС и И. С. САЗОНОВА

**О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН
НА ЗАКИСНОМЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 VI 1959)

В последнее время методом меченых атомов выяснены стадийные схемы некоторых реакций каталитического окисления углеводородов (1). Оказалось, что при окислении этилена в окись этилена на серебре, пропилена в альдегиды (ацетальдегид и формальдегид) на пятиокиси ванадия, реакции образования альдегидов, окиси этилена и углекислого газа протекают по независимым параллельным направлениям через нестойкие промежуточные продукты. Акролеин более реакционноспособное соединение, чем насыщенные альдегиды и окись этилена. Поэтому в условиях окислительного процесса акролеин может легко окисляться и играть существенную роль в реакции образования углекислого газа.

В литературе отсутствуют работы, посвященные изучению механизма окисления пропилена в акролеин. На основании кинетических измерений нами ранее была предложена параллельно-последовательная схема этого процесса (2). Целью настоящего исследования являлось установление правильности той схемы с помощью метода меченых атомов.

Пропилен, меченный радиоуглеродом, был получен дегидратацией изопропилового спирта на окиси алюминия при 400° с последующей очисткой его от примесей альдегидов, эфиров и непрореагировавшего спирта. Меченый пропилен смешивался с акролеином, азотом и кислородом в соотношении 17% C₃H₆, от 5 до 3,5% акролеина и 8,5% O₂.

Процесс окисления изучался в динамической (2) установке при атмосферном давлении на двух образцах катализатора (0,1% Cu на SiC и 1,0% Cu на SiC). В продуктах реакции определялись концентрации акролеина бромид-броматным методом, пропилена и углекислого газа — на газоанализаторе ВТИ. Радиоактивность углекислого газа и пропилена, окисленного до CO₂, определялась путем измерения препаратов углекислого бария на торцовом счетчике со слюдяным окошком, а радиоактивность акролеина определялась в виде осадка 2,4-динитрофенилгидразона. Расчет удельных радиоактивностей (имп/мин·мг) осадков производился с учетом самопоглощения в слое по калибровочным кривым для CO₂ и гидразона акролеина. Удельные радиоактивности гидразонов акролеина ($\alpha'_{\text{акр}}$) выражались в удельной радиоактивности BaCO₃ ($\alpha_{\text{акр}}$), для чего использовалось соотношение: $\alpha_{\text{акр}} = \alpha'_{\text{акр}} M_{\text{гидразона}} / 3M_{\text{BaCO}_3}$, где M — молекулярный вес.

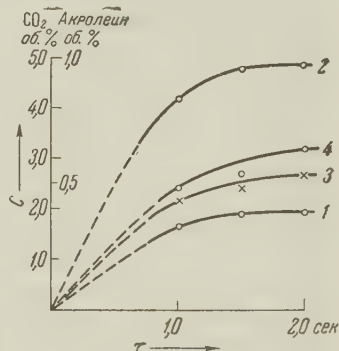


Рис. 1. Зависимость концентрации CO₂ и акролеина в газе в об. % от времени контакта при окислении смеси пропилена с кислородом и азотом (396°): акролеина (1) и CO₂ (2) на катализаторе 1,0% Cu на SiC; акролеина (3) и CO₂ (4) на катализаторе 0,1% Cu на SiC

На рис. 1 приведены кривые выхода акролеина и углекислого газа в зависимости от времени контакта на катализаторах, содержащих 0,1 и 1% меди на карборунде при окислении смеси следующего состава: 17% C_3H_6 ; 8,5% O_2 ; 74,5% N_2 .

Как видно из рис. 1, с увеличением времени контакта до 2 сек. выход акролеина и углекислого газа одновременно возрастает, что указывает на параллельное протекание реакций их образования. Соотношение кинетических кривых образования акролеина и углекислого газа зависит от состава катализатора: с увеличением концентрации меди на носителе выход

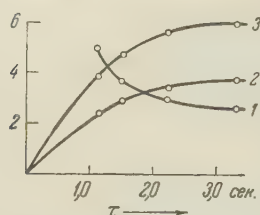


Рис. 2. Зависимость концентрации CO_2 и акролеина в газе от времени контакта при окислении смеси пропилена и акролеина с кислородом и азотом (396°): 1 — акролеин над катализаторами 0,1 и 1,0% Cu на SiC, 2 — CO_2 над катализатором 0,1% Cu на SiC, 3 — CO_2 над катализатором 1,0% Cu на SiC

акролеина уменьшается, а двуокиси углерода возрастает, что указывает на дальнейшее окисление акролеина в углекислый газ. На рис. 2 представлены кинетические кривые окисления смеси пропилена, акролеина, кислорода и азота на тех же образцах катализатора. С возрастанием времени контакта концентрация акролеина падает, а углекислого газа увеличивается. При окислении пропилен-акролеиновой смеси увеличение концентрации меди на носителе, с одной стороны, повышает выход углекислого газа (как это имело место и при окислении чистого пропилена), а с другой — не влияет на скорость превращения акролеина. На рис. 3 приведена зависимость удельных радиоактивностей акролеина и двуокиси углерода от времени контакта на катализаторе, содержащем 0,1% Cu на карборунде. Удельные радиоактивности акролеина и CO_2 возрастают со временем контакта. Удельная радиоактивность двуокиси углерода больше соответствующего значения удельной радиоактивности акролеина, но меньше удельной радиоактивности пропилена (см. рис. 3). Если бы углекислый газ и акролеин образовывались из пропилена независимо, то удельная радиоактивность CO_2 равнялась бы удельной радиоактивности пропилена. Промежуточное значение указывает на правильность предположения параллельно-последовательной схемы окисления пропилена на Si_2O . Из данных, приведенных на рис. 3, можно также сделать вывод о том, что доля последовательного процесса больше доли параллельного, так как

$$\frac{\alpha_{C_3H_6}}{\alpha_{CO_2}} > \frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha_{акр}}$$

Интересно было сопоставить скорости образования и распада акролеина во время процесса. С этой целью в данной работе использован кинетический изотопный метод (3), с помощью которого были рассчитаны скорости образования (W_1) и распада (W_2) акролеина, а также скорости образования CO_2 из пропилена (W_4) и акролеина (W_3) по следующим уравнениям:

$$\frac{d\alpha_{C_3H_4O}}{dt} = \frac{(\alpha_{C_3H_6} - \alpha_{C_3H_4O}) W_1}{[C_3H_4O]}$$

$$\frac{d[C_3H_4O]}{dt} = W_1 - W_2; \quad \frac{d\alpha_{CO_2}}{dt} = \frac{(\alpha_{C_3H_4O} - \alpha_{CO_2}) W_3}{[CO_2]} + \frac{(\alpha_{C_3H_6} - \alpha_{CO_2}) W_4}{[CO_2]}$$

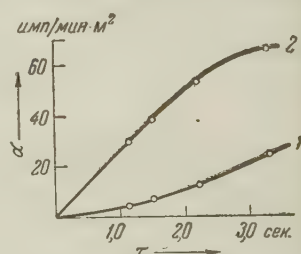


Рис. 3. Зависимость удельных радиоактивностей акролеина (1) и двуокиси углерода (2) от времени контакта на катализаторе, содержащем 0,1% Cu на SiC

Скорости различных реакций при окислении пропилена на медном катализаторе при 396°

Время контакта, τ , сек.	Состав исх. смеси			Конц. в об. % газа на вых.		Удельные радио-активности			Скорости превращения пропилена и акролеина в условных единицах					
	C_3H_6	O_2	акр.	CO_2	акр.	C_3H_6	CO_2	акр.	образов. акр. W_1	распада акр. W_2	образов. CO_2 из акр. W_3	образов. CO_2 из пропилена W_4	образов. орг. глянц. пленки $W_2 - W_3 = W_5$	соотношен. скоростей W_3/W_4
1	2			3		4			5	6	7	8	9	10

Катализатор 0,1% Cu на SiC

1,15	17,3	8,7	5,0	2,4	4,8	320	29	4	8,8	4,5	1,4	0,3	3,1	4,7
1,5	17,3	8,7	4,4	2,9	3,8	320	39	7	4,5	2,6	0,95	0,3	1,6	3,2
2,2	17,3	8,7	4,2	3,4	3,0	320	53	13	2,4	1,5	0,4	0,25	1,1	1,7
3,3	17,3	8,7	3,5	3,75	2,5	320	65	24	1,0	0,8	—	—	—	—

Катализатор 1,0% Cu на SiC

1,15	17,3	8,7	5,0	3,9	5,2	320	35	6	8,8	4,5	2,0	0,48	2,5	4,2
1,5	17,3	8,7	4,4	4,7	3,6	320	42	10	4,5	2,6	1,6	0,48	1,0	3,3
2,2	17,3	8,7	4,2	5,6	3,0	320	55	15	2,4	1,5	0,55	0,36	0,9	1,5
3,3	17,3	8,7	3,5	6,0	2,75	320	68	20	1,0	0,8	—	—	—	—

В табл. 1 (графы 5 и 6) приведены результаты расчета скоростей образования и распада акролеина. Если бы акролеин только окислялся до CO_2 в условиях процесса, то скорость образования углекислого газа из акролеина (W_3) должна быть равна скорости распада акролеина (W_2). Данные (графа 9) показывают, что $W_2 > W_3$, следовательно акролеин гибнет на поверхности катализатора не только в результате его дальнейшего окисления в углекислый газ. В литературе имеются указания (4) об адсорбции альдегидов и окиси этилена на поверхности различных окислительных катализаторов (серебро, пятиокись ванадия), приводящей к образованию органической пленки, которая медленно окисляется при температурах протекания каталитического процесса. Кроме того, было показано электронографически, что на поверхности закисномедного катализатора при адсорбции акролеина в присутствии кислорода образуется пленка полимера. Если при окислении смеси (C_3H_6 , C_3H_4O , O_2 и N_2) на поверхности катализатора образуется такая же органическая пленка, то ее можно обнаружить методом меченых атомов. С этой целью нами были проведены следующие опыты.

1. После окисления смеси пропилена (меченного C^{14}) и акролеина с кислородом и азотом через катализатор, содержащий 1% Cu на SiC, был пропущен очищенный от CO_2 воздух при 400°. Образующийся вследствие выжигания органической пленки углекислый газ переводился в $BaCO_3$. Удельная радиоактивность CO_2 была равна 35 имп/мин · мг, что сравнимо с удельной радиоактивностью акролеина, полученного в этих же условиях.

2. Над катализатором (0,1% Cu на SiC) сначала была пропущена смесь (неактивного) акролеина с азотом при 400°, затем, при той же температуре и том же времени контакта (2 сек.), смесь меченого пропилена с кислородом и азотом. Удельная радиоактивность углекислого газа составляла 70 имп/мин · мг. Следовательно, органическая пленка, образовавшаяся на поверхности катализатора при адсорбции акролеина, принимала

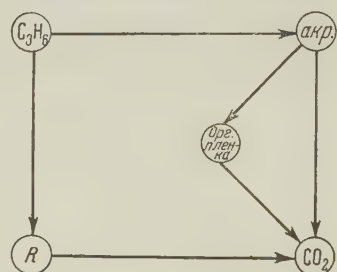


Рис. 4. Схема окисления пропилена на медном катализаторе. R — невыделенный промежуточный продукт

участие в процессе образования углекислого газа, так как в противном случае его активность была бы равна удельной активности исходного пропилена, т. е. 320 имп/мин·мг.

Как следует из расчетов (табл. 1, графа 9), органическая пленка более устойчива на катализаторе, содержащем 0,1% Cu на SiC, чем на катализаторе с 1% Cu на SiC. Это находится в согласии с экспериментальными данными: повышенный выход CO₂ на катализаторе с 1% Cu, вероятно, объясняется дополнительным окислением органической пленки.

Изменение соотношения скоростей образования двуокиси углерода из акролеина (W_3) и пропилена (W_4) со временем контакта (табл. 1, графа 10) указывает на разные законы протекания глубокого окисления пропилена и акролеина. Увеличение концентрации меди на носителе приводит к возрастанию абсолютных скоростей реакций образования CO₂ из акролеина и пропилена, но не изменяет их отношения, т. е. законы окисления при этом сохраняются.

Таким образом, в результате проведенной работы методом меченых атомов подтверждена параллельно-последовательная схема окисления пропилена в акролеин. Доказано присутствие на поверхности катализатора (медь на карборунде) органической пленки, образующейся преимущественно из акролеина. При изменении условий проведения процесса (состава исходной смеси, природы носителя и др.) соотношение скоростей отдельных стадий процесса, по-видимому, может также измениться.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Я. Марголис, Усп. хим., 28, № 5, 615 (1959). ² О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ЖОХ, № 5 (1959). ³ М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, 1955, стр. 140. ⁴ Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 9, 107 (1957). ⁵ О. В. Исаев, М. Я. Кушнерев, ДАН, 124, 858 (1959).

Д. А. КОЛБАНОВСКИЙ, И. М. КУСТАНОВИЧ, Л. С. ПОЛАК и А. С. ЩЕРБАКОВА

**СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИСТЕМ
КАТАЛИЗАТОР — УГЛЕВОДОРОД И ДЕЙСТВИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ
НА НИХ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 8 VI 1959)

Изучение спектров электронного парамагнитного резонанса (э. п. р.) катализаторов и систем катализатор — углеводород является новым методом исследования катализаторов и процессов хемосорбции и катализа. Публикуемые результаты получены с типичными окисными катализаторами, применяемыми в процессах крекинга, дегидрогенизации, гидрогенизации, дегидроциклизации и обессеривания, и представителями основных классов углеводородов. Данные по изучению действия γ -излучения представляют раздел наших исследований по радиолizu углеводородов в гетерогенных системах.

Методика работы. 1. Катализаторы: I — промышленная окись алюминия для хроматографии; II — промышленный шариковый алюмосиликатный катализатор крекинга; III — микросферический алюмомолибденовый катализатор, приготовленный смешением отдельно осажденных гелей (¹) (состав: MoO_3 — 10%, Al_2O_3 — 90%); IV — алюмомолибденовый катализатор, приготовленный пропиткой катализатора I молибдатом аммония с последующим прокаливанием в токе воздуха при 500° в течение 3 час. (состав: MoO_3 — 10%, Al_2O_3 — 90%); V — катализатор V, восстановленный водородом при 450° в течение 1,5 час.; VI — промышленный кобальт-алюмомолибденовый катализатор (состав: CoO — 5,5%; MoO_3 — 15,5%; Al_2O_3 — 79%); VII — промышленный алюмохромовый катализатор, промотированный окисью калия (состав: Cr_2O_3 — 8%; K_2O — 0%; Al_2O_3 — 90%); VIII — промышленный двусернистый молибден (таблетированный). Предварительная тренировка катализаторов проводилась в вакууме $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. при $t \sim 200^\circ$, до полного прекращения натекания газов, что примерно эквивалентно обычным условиям обработки.

2. Углеводороды *n*-гептан, *n*-гептен-1, циклогексан и бензол были очищены, их константы и спектры соответствовали литературным данным. Углеводороды освобождались от растворенного воздуха (²), после чего переносились в ампулу с подготовленным катализатором. Весовые отношения углеводород : катализатор находились в пределах 0,15—0,2.

3. Облучение проводилось в пирексовых ампулах на источниках с Co^{60} различными дозами, значения которых приводятся по ферросульфатной цериевой дозиметрии. Дозиметрия в гетерогенных системах вообще и на поверхности особенно еще не может считаться разработанной. Поэтому невозможно для таких систем дать абсолютные значения интегральных доз радиационно-химических выходов. Облучение проводилось при +20°, в ряде случаев при —78 и —196°.

4. Спектры э. п. р. были сняты на приборе, который давал непосредственно спектры поглощения. Прибор работает в диапазоне 3 см и имеет полу-

волновый прямоугольный резонатор отражательного типа. Максимальная глубина модуляции ~ 1000 гс, поэтому более широкие сигналы не регистрировались. Сравнительно большие размеры частиц исследуемых катализаторов потребовали применения ампул с внешним диаметром 5 мм, что привело к резкому снижению чувствительности установки: минимальное обнаруживаемое число неспаренных спинов (НС) в объеме $0,15 \text{ см}^3$, заполненном катализатором, составляло $\sim 10^{16}$ при комнатной температуре и $\sim 10^{15}$ при охлаждении резонатора и ампулы жидким азотом. Сигналы, соответствующие этим и более низким концентрациям, не регистрировались и отмечались как слабые. Ширина линий измерялась с ошибкой ± 3 гс, а фактор спектроскопического расщепления $g = \pm 0,002$. Измерение числа НС в указанном объеме (N) проводилось по ДФПГ с вероятной относительной

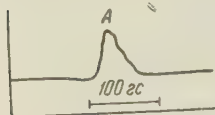


Рис. 1

ошибкой $\pm 15\%$. Градуировка прибора производилась при каждой температуре съемки спектров.

5. Последовательность работы: сначала снимался спектр э. п. р. катализатора до и после облучения, а затем спектр катализатора с адсорбированным на нем углеводородом также до и после облучения. Спектры всех образцов снимались при двух температурах ($+20^\circ$ и -196°), а в отдельных случаях и при -78° .

Основные результаты. Катализатор I является основным компонентом большинства окисных катализаторов, поэтому он был исследован в первую очередь. Необлученный I со всеми адсорбированными на нем углеводородами и без них при t_c , равном $+20^\circ$ и -196° дает слабый сигнал. После облучения дозой 9 Мг спектр э. п. р. имеет вид A (рис. 1), с фактором $g=2,013$, значением $\Delta g = g - 2,0023 > 0$; ширина сигнала $\Delta H = 71$ гс, $N = 1,4 \cdot 10^{18}$; облученный вместе с углеводородами ($t_{об}^{**} = 20^\circ$) также дает тот же сигнал ($t_c = +20^\circ$ и -196°). При облучении I с *n*-гептаном при $t_{об} = -196^\circ$ в спектре э. п. р. ($t_c = -196^\circ$) обнаруживается сигнал, соответствующий по месту, ширине и структуре гептильному радикалу, но не обнаруживается сигнал A. Этот сигнал гептильного радикала, характерный для гомогенного радиолиза при -196°C , исчезает при размораживании. Видимо, он связан с наличием в системе неадсорбированного углеводорода (рис. 3, сигнал D). Аналогично I ведет себя катализатор II, исследованный с *n*-гептаном и *n*-гептаном-1 (сигнал типа A).

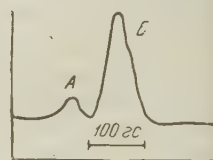


Рис. 2

III до облучения со всеми адсорбированными на нем углеводородами и без них дает слабый сигнал. После облучения III имеет спектр э. п. р. типа A. Увеличение дозы от 6 до 120 Мг не меняет интенсивности этого сигнала. При таком облучении III вместе с гептаном обнаруживается спектр ($t_c = +20$ и -196°) (рис. 2), состоящий из двух сигналов: левый — типа A (собственный сигнал катализатора) и правый — типа Б, для которого $g = 1,964$; $\Delta g < 0$ и $\Delta H = 121$ гс. Интенсивность Б растет с дозой, но достигает насыщения до 30 Мг (при $N = 1,1 \cdot 10^{19}$). Вскрытие ампулы (III + *n*-гептан) после облучения приводит к заметному уменьшению интенсивности как правого, так и левого сигналов. Нагрев запаянной облученной ампулы до $+200^\circ$ (III + *n*-гептан) приводит к необратимому увеличению интенсивности правого сигнала ($t_c = +20$ и -196°).

* t_c — температура образца при снятии спектра э. п. р.

** $t_{об}$ — температура облучения.

Облучение III + *n*-гептан при $t_{об} = -196^\circ$ дает спектр э. п. р. типа *B* (рис. 3). Сигнал *D* так же, как и в случае катализатора I, соответствует гептильному радикалу. Сигнал *B* имеет $g = 1,943$; $\Delta g < 0$ и $\Delta H = 110$ гс. Оба сигнала исчезают при размораживании до -78° . Облучение ($t_{об} = +20^\circ$) III с *n*-гептеном-1 и циклогексаном дозой 6 Mr при $t_c = +20^\circ$ дает спектры э. п. р. типа *A* и *B*. При $t_c = -196^\circ$ в этом спектре уменьшается интенсивность правого сигнала относительно левого, который не изменяется. Облучение III с бензолом дозой 6 Mr ($t_{об} = +20^\circ$) дает спектр э. п. р. при $t_c + 20$ и -196° вида *A* + *B*, причем *B* слабо выражен. IV с *n*-гептаном и без него до и после облучения дозой 30 Mr при $t_{об} = +20^\circ$ дает такие же спектры э. п. р., как и III. V до облучения при $t_c + 20^\circ$ и -196° дает очень широкий (более 1000 гс) интенсивный сигнал, соответствующий образованию новой фазы. Адсорбция *n*-гептана подавляет этот сигнал. VI дает в спектре э. п. р. до облучения при $t_c + 20^\circ$ и -196° широкий слабый сигнал. Облучение VI дозой 9 Mr ($t_{об} = +20^\circ$) приводит к образованию сигнала *A*. VI со всеми адсорбированными углеводородами до облучения дает слабый сигнал, а после облучения сигнал типа *A* + *B*, причем *B* слабее, чем в III. Как и для III наблюдается возрастание интенсивности правого сигнала при увеличении дозы от 6 до 30 Mr.

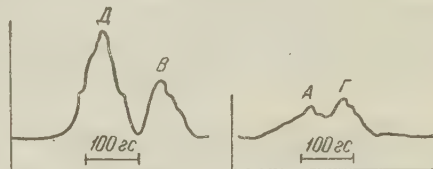


Рис. 3

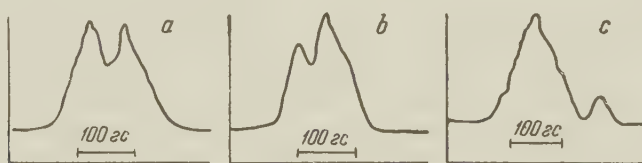


Рис. 4

VII до облучения при $t_c + 20^\circ$ и -196° дает в спектре э. п. р. сигнал *Г* (рис. 3) с $g = 1,975$; $\Delta g < 0$ и $\Delta H = 70$ гс. Адсорбция углеводородов не меняет этой картины, однако в случае *n*-гептена-1 интенсивность сигнала заметно увеличивается. Облучение VII дозой 9 Mr ($t_{об} = +20^\circ$) приводит к появлению в спектре э. п. р. второго сигнала *A*. Облучение VII с *n*-гептаном, с *n*-гептеном-1 и циклогексаном при $t_{об} = +20^\circ$ дозами 30 и 6 Mr приводит к появлению в спектре э. п. р. двух интенсивных неполностью разрешенных сигналов (рис. 4а) с $g = 2,013$ и $1,985$. При адсорбции бензола интенсивность этих сигналов уменьшается примерно на порядок. Облучение VII с *n*-гептаном ($t_{об} = -196^\circ$) дозой 30 Mr вызывает появление в спектре э. п. р. ($t_c = -196^\circ$) двух плохо разрешенных сигналов (рис. 4б), $g = 2,007$ и $1,991$. При размораживании этой системы до -78° эти сигналы исчезают, но становится отчетливо виден сигнал *Г*, соответствующий необлученным образцам.

VIII с адсорбированными на нем углеводородами и без них до и после облучения при ($t_{об} = +20^\circ$) $t_c = +20^\circ$ дает слабый сигнал. При $t_c = -196^\circ$ до и после облучения со всеми углеводородами наблюдается спектр, изображенный на рис. 4с. Для этих сигналов g равны соответственно $2,022$ с $\Delta g > 0$ (левый сигнал) и $1,952$; $\Delta g < 0$ (правый сигнал), $N = 3,3 \cdot 10^{18}$. При $t_c = -78^\circ$ до и после облучения таких сигналов не обнаруживается.

Итак, адсорбция углеводородов на окиси алюминия и алюмосиликатном катализаторе, независимо от действия излучения, слабо проявляется

в спектрах э. п. р. Интересно отметить быстрое насыщение (по концентрации) носителей НС при облучении катализатора III ($< \text{дозы } 6 \text{ Mr}$) и адсорбированных на них углеводородов ($< \text{дозы } 30 \text{ Mr}$), что совершенно нехарактерно для гомогенного радиолиза углеводородов. На алюмо-молибденовых и алюмохромовых катализаторах с адсорбированными углеводородами облучение резко изменяет вид спектра. Изменение концентрации носителей НС в зависимости от температуры нагрева системы показывает наличие активационных барьеров. Из температурных эффектов весьма примечательными являются также отсутствие образования сигнала A при облучении катализаторов при $t_{06} = -196^\circ$ и интенсивные сигналы при адсорбции всех указанных углеводородов на необлученном MoS_2 при $t_c = -196^\circ$, но не при $t_c = -78^\circ$. Большинство рассмотренных спектров э. п. р. не имеет сверхтонкой структуры. Последняя обнаружена у облученного II с гептаном и гептеном.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
2 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. Р. Кацобашвили, Н. С. Куркова, В. С. Лихобабенко, Э. А. Левицкий, Отчет за 1958 г., Фонды Института нефтехимического синтеза АН СССР. ² А. М. Бродский, Ю. А. Колбановский и др., ДАН, 122, 1035 (1958). ³ Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, 120, 346 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КРотова, Л. П. МОРОЗОВА и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРА К МОДИФИЦИРОВАННЫМ
ПОВЕРХНОСТЯМ СТЕКЛА В СВЯЗИ С ЯВЛЕНИЯМИ
ПЕРЕЗАРЯДКИ ИХ ПРИ ОТРЫВЕ ***

В одной из предыдущих работ ⁽¹⁾ нами наблюдалось обращение знака заряда полимера, отрываемого от стекла при изменении реакции поверхности последнего. Это обстоятельство резко сказывалось на адгезии полимера, причем область перезарядки отвечала минимуму адгезии.

Целью настоящей работы является более тщательное параллельное исследование механических и электрических характеристик адгезии при изменении химической природы поверхности подкладки путем ее модифицирования. Поверхность подкладки (стекла) обрабатывалась кремнийорганическими соединениями ряда $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$, в котором n могло иметь значение 1, 2, 3 и 4. В качестве основных реагентов при этом были взяты CH_3SiCl_3 (метилтрихлорсилан), $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (диметилдихлорсилан), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (триметилхлорсилан). Перед обработкой алкилхлорсиланами стекло очищалось в тлеющем разряде ⁽²⁾. В результате обработки на нем образуется тонкая пленка кремнийорганического соединения и выделяется HCl , удаляемая затем с поверхности стекла многократной промывкой и прогреванием при 100° . В ряду стекол, модифицированных с помощью алкилхлорсиланов, количество метильных групп на поверхности растет, а количество гидроксильных групп уменьшается. На обработанную таким путем поверхность стекла наносилась пленка полимера, описанным ранее методом ⁽³⁾, причем объектами исследования служили следующие соединения: эфиры целлюлозы (нитро-, бензил- и этилцеллюлоза), поливиниловый спирт, гуттаперча, перхлорвинил и карбоксилатные каучуки — сополимеры СКС (синтетический каучук стирольный) и метакриловой кислоты с различным содержанием карбоксильных групп. Полимеры были очищены многократным переосаждением. В каждой серии опытов исследовалась адгезия одного из указанных полимеров к ряду модифицированных поверхностей. Благодаря этому элиминировалось влияние усадочных напряжений на работу адгезии. Адгезия определялась как предельная работа отрыва, соответствующая высоким скоростям отрыва при $v=1$ см/сек.

В результате этих опытов прежде всего выявилось резкое различие между исследовавшимися полимерами. В то время как перхлорвинил, нитроцеллюлоза и этилцеллюлоза не дают разницы в адгезии по отношению к ряду модифицированных стекол, другие исследовавшиеся нами полимеры обнаруживают ясно выраженный минимум, соответствующий обработке стекла диметилдихлорсиланом (табл. 1). Раствор поливинилового спирта (в воде) хорошо смачивает поверхность стекла, очищенного в тлеющем разряде, но на поверхности гидрофобизированного стекла он может быть распределен только механически с большим трудом. После высыхания адгезия пленки поливинилового спирта оказывается сниженной на 1—2 порядка по сравнению с адгезией к чистому стеклу (табл. 1).

* Химическое модифицирование поверхности стекла производилось А. Я. Королевым и сотр. в его лаборатории.

Механические и электрические характеристики адгезии полимеров к модифицированным поверхностям стекла

Полимер	Кремнийорганические соединения, которыми производилась обработка подкладки (стекла)	Работа адгезии A_0 при $v = 1$ см/сек, эрг/см ²	Знак заряда полимера после отрыва
Этилцеллюлоза	Чистое стекло	$2 \cdot 10^3$	Отрицательный
	CH_3SiCl_3	$4 \cdot 10^2$	Положительный
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$4 \cdot 10^2$	То же
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$4 \cdot 10^2$	То же
Гуттаперча	Чистое стекло	$6,3 \cdot 10^3$	Отрицательный
	CH_3SiCl_3	$9 \cdot 10^4$	То же
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$3 \cdot 10^2$	Положительный
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$2,8 \cdot 10^4$	То же
Поливиниловый спирт	Чистое стекло	$1 \cdot 10^5$	Отрицательный
	CH_3SiCl_3	$4 \cdot 10^3$	Положительный
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$2,8 \cdot 10^2$	То же
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$1,6 \cdot 10^4$	То же
Перхлорвинил	SiCl_4	$2 \cdot 10^2$	Отрицательный
	CH_3SiCl_3	$1 \cdot 10^2$	То же
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$1 \cdot 10^2$	То же
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$1 \cdot 10^2$	То же
Нитроцеллюлоза	CH_3SiCl_3	$8 \cdot 10^1$	Отрицательный
	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$8 \cdot 10^1$	То же
	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$8 \cdot 10^1$	То же

Исследования знака заряда отрываемых поверхностей с помощью лампового электрометра (⁴) во всех случаях обнаруживают отрицательный заряд поверхности полимера при отрыве его от чистого стекла. При отрыве

Т а б л и ц а 2

Соотношение в молях между компонентами смесей хлорсилана и алкилхлорсиланов, которыми производилась обработка поверхностей стекла

№ образ-ца	CH_3SiCl_3	SiCl_4	№ образ-ца	CH_3SiCl_3	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
1	0,0	10,0	11	10,0	0,0
2	0,75	9,25	12	8,0	2,0
3	1,75	8,25	13	6,0	4,0
4	2,5	7,5	14	5,0	5,0
5	3	7	15	4,0	6,0
6	3,75	6,25	16	3,0	7,0
7	4,5	5,5	17	2,0	8,0
8	5,0	5	18	1,5	9,5
9	7,5	2,5	19	1,0	9,0
10	10,0	0,0	20	0,0	10,0

ботанному SiCl_4 , что не вносит новых видов групп на поверхность подкладки, стеклу, очищенному в тлеющем разряде, и стеклу, обработанному тремя упомянутыми выше алкилхлорсиланами.

В дальнейшем было бы интересно проследить закономерности изменения адгезии в зависимости от химического состава поверхности при обработке ее различными комбинациями хлорзамещенных силанов так, чтобы в исследуемом ряду модифицированных поверхностей количество метильных групп на поверхности подкладки монотонно увеличивалось. Одновременно задача исследования состояла в том, чтобы найти область перезарядки разединяемых поверхностей и выяснить, отвечает ли она каким-либо резким изменениям адгезии. В табл. 2 дается состав смесей, при обработке которыми был получен ряд модифицированных поверхностей стекла, на

которых постепенно увеличивается число метильных групп, в то время как число гидроксильных групп падает. Всего было приготовлено двадцать вариантов модифицированных поверхностей, по отношению к которым испытывалась адгезия трех различных полимеров, отчетливо обнаруживавших явления перезарядки в раздельных исследованиях: бензилцеллюлозы и двух представителей сополимеров СКС и метакриловой кислоты, содержащим последней в количестве 0,3% и 20% от общего веса сополимера.

Наиболее интересные результаты были получены в отношении бензилцеллюлозы: адгезия ее в ряду модифицированных стекол (см. табл. 2, № 1—4) резко снижается, причем этой области отвечает отрицательный знак заряда оторванной пленки полимера (рис. 1, I). Перезарядке отвечает область, соответствующая образцам №№ 4—6; в дальнейшем в области II поверхность оторванной пленки полимера обнаруживает положительный знак заряда. Адгезия в начале области II изменяется полого, достигая нулевого значения на образцах №№ 13, 14, после чего она начинает относительно быстро возрастать.

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании адгезии сополимеров СКС и метакриловой кислоты к модифицированным стеклам (рис. 2 и 3).

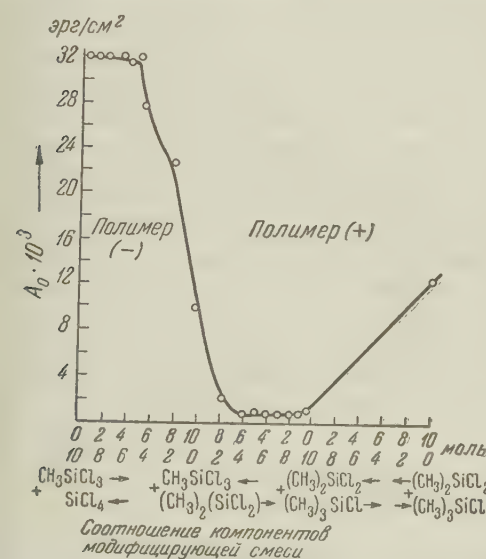


Рис. 2. Адгезия сополимера СКС-30 и метакриловой кислоты (0,3%) к модифицированным поверхностям стекла

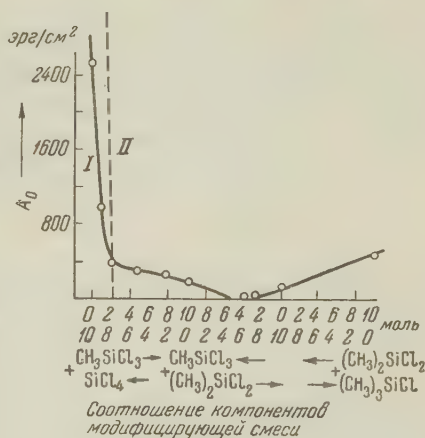


Рис. 1. Адгезия бензилцеллюлозы к модифицированным поверхностям стекла. I — отрицательный заряд на пленке полимера, II — положительный заряд на пленке полимера

Однако в этом случае адгезия снижается не до нулевого, а до какого-то минимального значения 710 эрг/см² (рис. 2) и 1780 эрг/см² (рис. 3). По сравнению с адгезией к стеклу, обработанному SiCl_4 , работа отрыва сополимеров падает, следовательно, на 2—3 порядка. Область отрицательного заряда на пленке полимера соответствует контакту его с образцами модифицированных стекол №№ 1—10, область положительного заряда — контакту с образцами №№ 10—20. Таким образом, для упомянутых полимеров перезарядка происходит на подкладках с большим содержанием метильных групп, чем в аналогичном случае бензилцеллюлозы. Адгезия (как и для бензилцеллюлозы) резко снижается и обнаруживает минимум вблизи области перезарядки (образцы №№ 12—16).

Таким образом, в отношении адгезии исследованных нами полимеров можно сделать следующие выводы. В зависимости от химического состава поверхности наблюдается обращение знака заряда разъединяемых поверхностей. В области, близкой к области перезарядки в случае одного и того же полимера, пленка которого наносится на подкладку и затем отрывается,

наблюдается минимум адгезии полимеров к подкладке, причем в некоторых случаях адгезия может принимать даже нулевое значение. В результате устанавливается прямая связь между механическими и электрическими характеристиками адгезии.

То обстоятельство, что выявленные закономерности наблюдаются в результате химического изменения поверхности, указывает на основную роль химического фактора в процессе образования двойного электрического слоя. Далее, если согласно электрической теории адгезии принять, что заряд на отрываемых поверхностях является остаточным зарядом разведенных обкладок двойного электрического слоя, то и перемена знака

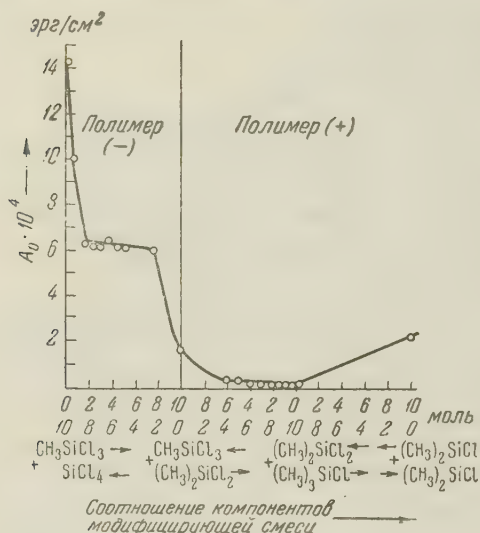


Рис. 3. Адгезия сополимера СКС-30 и метакриловой кислоты (20%) к модифицированным поверхностям стекла

модифицированных подкладках и возникновении двойного электрического слоя в этом процессе поверхностная плотность электризации должна падать в ряду вплоть до точки перезарядки, после чего поверхность-донор становится поверхностью-акцептором, и процесс образования двойного слоя на последующих членах ряда становится уже качественно иным.

В заключение авторы приносят благодарность А. Я. Королеву, в лаборатории которого проводилось модифицирование поверхностей стекла

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
2 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, Колл. журн., 20, 59 (1958). ² В. В. Карасев, Г. И. Измайлова, ЖТФ, 24, 871 (1954). ³ Н. А. Кротова, В. В. Карасев, Ю. М. Кириллова, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. 6, Новые методы физико-химических исследований, Изд. АН СССР, 111 (1957). ⁴ Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, ДАН, 127, № 1 (1959).

А. Г. МЕРЖАНОВ и Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

К ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ ПОРОХА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 VI 1959)

Согласно теории Я. Б. Зельдовича ⁽¹⁾, при горении пороха в конденсированной фазе протекают эндотермические или слабо экзотермические реакции, продукты которых сгорают в газовой фазе с выделением основного количества тепла. Ведущей и определяющей является реакция в газовой фазе. Скорость газификации через изменение количества тепла, подводимого к поверхности пороха, подстраивается под скорость реакции в газовой фазе. Зельдовичем дано математическое выражение скорости горения через параметры газовой фазы.

В настоящей работе рассматривается горение пороха с точки зрения процессов, протекающих в конденсированной фазе, и получены соотношения, связывающие распределение температуры в порохе и скорость горения с теплокинетическими характеристиками процессов в конденсированной фазе и величиной поступающего из газовой фазы теплового потока.

Обозначения: T — температура; $T_{\text{п}}$ — температура на поверхности горящего пороха; T_0 — температура пороха вдали от зоны горения; x — пространственная координата (см); x_p — ширина зоны химической реакции (см); x_t — толщина прогретого слоя (см); u — скорость горения (см/сек); q — тепловой поток (кал/см²·сек); Q_t — запас тепла (кал/см²); p — давление (кг/см²); a — температуропроводность (см²/сек); c — удельная теплоемкость (кал/г·град); ρ — плотность (г/см³); λ — теплопроводность (кал/см·сек·град); Q — тепловой эффект процессов в конденсированной фазе (кал/см³); k_0 — предэкспонент (сек⁻¹); E — энергия активации (кал/моль); θ — безразмерная температура; ξ — безразмерная координата; ω — безразмерная скорость горения.

При составлении уравнений учитывалось самое существенное и наиболее общее, а именно: экзотермичность процессов* ($Q > 0$) и зависимость скорости реакции от температуры $\omega = k_0 e^{-E/RT}$. Учет специфики процессов, протекающих в конденсированной фазе, не производился.

Исходная система уравнений в обычных для теории горения приближениях имеет вид

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} + u \frac{dT}{dx} + \frac{Q}{c\rho} k_0 e^{-E/RT} = 0, \quad (1)$$

$$u = \int_0^{\infty} k_0 e^{-E/RT(x, u)} dx \quad (2)$$

с граничными условиями: $x = 0$, $T = T_{\text{п}}$; $x = \infty$, $T = T_0$.

Уравнение (1) представляет собой уравнение теплопроводности с непрерывно распределенными источниками тепла в системе координат, свя-

* Экспериментальные исследования, проведенные Похилом ⁽²⁾, показали, что в конденсированной фазе горящего пороха протекают суммарно-экзотермические процессы.

занной с поверхностью конденсированной фазы (рис.1). Скорость горения входит в это уравнение как параметр. Уравнение (2) связывает скорость горения (скорость исчезновения конденсированной фазы) с распределением

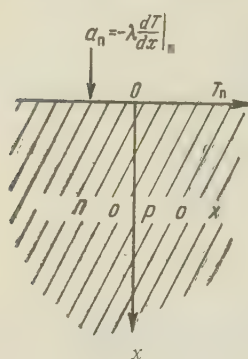


Рис. 1

температуры в порохе. Схема решения системы (1)—(2) такова. Из (1) находится распределение температуры $T(x, u)$ и подставляется в (2). Уравнение (2) относительно u представляет собой интегральное уравнение, решение которого и дает искомое значение скорости горения как функцию параметров системы и граничных условий. Первый интеграл уравнения теплопроводности с использованием (2) и граничных условий

$$q_n + Qu = c_p u (T_n - T_0) \quad (3)$$

представляет собой баланс тепла в конденсированной фазе и выражает связь между тепловым потоком, скоростью горения и температурой на поверхности. Выражение (3) можно использовать для расчета величины, показывающей, какая доля тепла, идущего на нагрев холодных слоев пороха, выделяется в конденсированной фазе:

$$\alpha = \frac{Q}{c_p (T_n - T_0)} \quad (4)$$

Удобно преобразовать систему (1)—(2) к безразмерному виду*:

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \frac{d\theta}{d\xi} - \frac{1}{\gamma \omega^2} e^{-\theta} = 0; \quad (5)$$

$$\omega^2 = \int_0^\infty e^{-\theta(\xi, \omega)} d\xi; \quad (6)$$

$$\xi = 0, \quad \theta = 0, \quad \frac{d\theta}{d\xi} = \theta_0 - \frac{1}{\gamma};$$

$$\theta = \frac{E}{RT_n^2} (T_n - T), \quad \xi = \frac{ux}{a};$$

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_{n1}^2} (T_n - T_0), \quad \gamma = \frac{c_p}{Q} \frac{RT_n^2}{E},$$

$$\omega^2 = \frac{\int_0^\infty u^2}{k_0 e^{-E/RT_n a}}.$$

Решение системы в общем виде таково:

$$\theta = \theta(\xi, \gamma, \theta_0 - \frac{1}{\gamma}); \quad \omega = \omega(\gamma, \theta_0 - \frac{1}{\gamma}).$$

Приближенное решение получим, пренебрегая (по Я. Б. Зельдовичу ⁽¹⁾) теплом, идущим на нагрев пороха в зоне реакции, т. е. считая, что все тепло, выделяющееся в зоне реакции, уходит в виде теплового потока.

Приближенная система

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} - \frac{1}{\gamma \omega^2} e^{-\theta} = 0; \quad \omega^2 = \int_0^\infty e^{-\theta(\xi, \omega)} d\xi;$$

$$\xi = 0, \quad \theta = 0, \quad \frac{d\theta}{d\xi} = \theta_0 - \frac{1}{\gamma}$$

решается аналитически, и выражение для скорости имеет простой вид:

$$\omega^2 = \frac{1}{\theta_0 - 1/2\gamma}, \quad (7)$$

* При преобразовании к безразмерным переменным было использовано разложение экспонента по Франк-Каменецкому ⁽²⁾ и граничное условие на ∞ заменено выражением ⁽³⁾.

ли, в размерных переменных:

$$u^2 = ak_0 e^{-E/RT_{\Pi}} \frac{RT_{\Pi}^2/E}{T_{\Pi} - T_0 - \frac{1}{2} \frac{Q}{c_p}}. \quad (8)$$

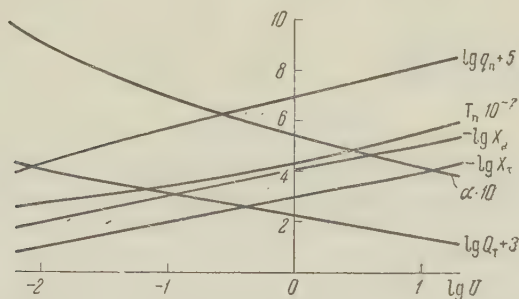


Рис. 2. Зависимость основных характеристик горения пироксилинового пороха от скорости горения

Пользуясь этим приближением, можно рассчитать и ширину зоны химической реакции *

$$\xi_p = \omega \sqrt{\frac{\gamma}{2}} \varphi(b),$$

$$\varphi(b) = \frac{1}{\sqrt{b}} \left\{ \ln \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b-1}}{\sqrt{b} + \sqrt{b-1}} - \ln \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b - \frac{1}{e}}}{\sqrt{b} + \sqrt{b - \frac{1}{e}}} \right\}, \quad (9)$$

$$b = 1 + \frac{\gamma \omega^2}{2} \left(\theta_0 - \frac{1}{\gamma} \right)^2.$$

Запас тепла и толщина прогретого слоя связаны в основном с михельсовским распределением и имеют вид:

$$q_T = \frac{u Q_T}{\lambda (T_{\Pi} - T_0)} = 1 \quad (\text{формула Лейпунского}^{(5)}) \quad (10)$$

$$\xi_T = 1. \quad (11)$$

С целью проверки полученных приближенных решений проведено численное интегрирование системы (5)–(6) при значениях параметров $\gamma = 15,5$; $\theta_0 = 17,0$. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, точность приближенных формул можно считать вполне удовлетворительной.

Интересно отметить, что в предельном случае $\gamma \rightarrow \infty$, когда количеством тепла, выделенного в конденсированной фазе, можно пренебречь по сравнению с теплом, поступившим из газовой фазы, система уравнений (5)–(6) решается аналитически, выражение для скорости имеет вид

$$\omega^2 = e^{-\theta_0} \text{Ei}(\theta_0),$$

где $\text{Ei}(\theta_0) = \int_{-\infty}^{\theta_0} \frac{e^x}{x} dx$ — интегральная показательная функция.

* Под шириной зоны понимается расстояние, на протяжении которого скорость химической реакции падает в e раз.

Таблица 1

	ω	ξ_p	q_T	ξ_T
Численное интегрирование	0,362	0,135	1,045	2,28
Приближенный расчет	0,329	0,114	1,0	1,0
Расхождение в %	9,1	15,5	4,3	21,8

ρ , кг/см ³	u , см/сек.	α	T_p , °C	q_p , кал/см ² ·сек	Q_T , кал/см ²	x_T , см	x_p , см
1	0,07	0,73	330	3,2	2,4	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
40	1,0	0,55	440	$1 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
800	10,8	0,42	560	$1,6 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$

По полученным формулам (3), (4), (8)—(11) произведен числовой расчет для пироксилинового пороха. Исходные данные для расчета $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$ см²/сек; $c = 0,35$ кал/г·град; $\rho = 1,6$ г/см³; $Q/\rho = 80$ кал/г⁽²⁾ $k_0 = 10^{17,8}$ сек⁻¹ и $E = 44\,600$ кал/моль (данные Самсонова для пироксилина № 1⁽⁶⁾), $T_0 = 20^\circ$.

Результаты расчета приведены на рис. 2 и частично в табл. 2. Эти результаты из-за отсутствия надежных данных по кинетике тепловыделения и зависимости $Q(P)$ нужно рассматривать как ориентировочные.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
10 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 498 (1942). ² П. Ф. Похил, Докт. диссертация, М., 1954. ³ Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 738 (1939). ⁴ Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 12, 100 (1938). ⁵ З. И. Аристова, О. И. Лейпунский, ДАН, 54, 507 (1946). ⁶ К. К. Андриев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, М., 1957.

Е. Е. НИКИТИН

К ТЕОРИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЗАКИСИ АЗОТА
ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

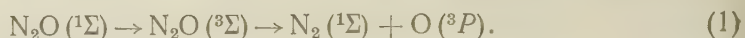
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 15 VI 1959)

Термический распад закиси азота является одной из наиболее изученных реакций, теоретическому анализу которой посвящен ряд работ (см., например, (1)). В частности, недавно Гилл и Лейдлер (2), обсуждая на основании известных экспериментальных данных вопрос о вычислении константы скорости распада N_2O с точки зрения теорий Касселя и Слейтера (3), пришли к выводу, что при низких давлениях эта константа может быть рассчитана по формуле Касселя с двумя эффективными степенями свободы и что деформационные колебания не вносят вклада в константу скорости распада k . При такой интерпретации распада не учитываются, однако, следующие два обстоятельства.

Во-первых, в соответствии с теорией Касселя, эффективными в диссоциации должны быть те степени свободы, время τ обмена энергией между которыми значительно меньше времени между последовательными столкновениями молекул $\tau_0 = 1/Z$ (Z обозначает число столкновений молекул в единицу времени). Легко показать, что в случае распада N_2O условие $\tau \ll \tau_0$ выполняется для всех степеней свободы. Действительно, кинетические измерения величины k в области бимолекулярного распада соответствуют давлениям $p \approx 10^2$ мм рт. ст. (2, 3); при этом условии $Z \approx 10^9$ сек⁻¹. Максимальное значение времени τ можно приближенно определить, рассматривая обмен энергией между нормальными колебаниями молекулы N_2O . Скорость такого обмена пропорциональна коэффициенту ангармоничности колебаний и определяется константами тройного взаимодействия связей и углов в разложении потенциальной энергии в ряд по естественным координатам. Таким образом, мы можем написать $1/\tau \approx \omega\gamma$, где ω — частота колебаний и γ — коэффициент ангармоничности. Величину γ можно оценить двумя способами: либо как отношение интенсивностей обертона и основной частоты, либо как относительное смещение частоты первого колебательного перехода по сравнению с частотой малых (точно гармонических) колебаний. Как известно, относительная интенсивность обертона порядка 10^{-2} (4); такая же величина получается и для относительного уменьшения частоты. Последнее следует, например, из анализа спектра молекулы CO_2 (5), электронная структура и основные частоты которой весьма близки к структуре и частотам N_2O . Если мы примем приведенное выше значение γ и положим $\omega = 10^{14}$ сек⁻¹, то для времени τ получаем величину порядка 10^{-12} сек. Таким образом, условие $\tau \ll \tau_0$ выполняется. Поскольку при увеличении запаса колебательной энергии относительная роль ангармоничности возрастает, для интересующего нас случая колебательно-возбужденной молекулы это неравенство лишь усиливается. Следовательно, в рамках теории Касселя нужно учитывать не две, а четыре колебательные степени свободы.

Во-вторых, скорость распада при низких давлениях определяется скоростью активации, т.е. скоростью колебательного возбуждения распадающихся молекул вблизи границ диссоциации. В теории Касселя предпола-

гается, что эта скорость равна числу столкновений Z . С точки зрения теории столкновений такая большая эффективность возбуждения может быть связана с тем, что вблизи границы диссоциации колебательные кванты малы и столкновения носят неадиабатический характер ⁽⁶⁾. Это не осуществляется, однако, при термическом распаде N_2O , который происходит с изменением мультиплетности



Точка пересечения синглетной $^1\Sigma$ и триплетной $^3\Sigma$ потенциальных кривых, определяющая энергию активации ($E_{\text{акт}} = 60$ ккал/моль), соответствует резкому изменению формы низшей потенциальной кривой, так что вблизи границы диссоциации не происходит значительного уменьшения колебательных квантов. Для того чтобы мог осуществиться распад молекулы N_2O , нужно, чтобы ее полная колебательная энергия превышала величину $E_{\text{акт}}$; при этом распад осуществляется за время $\sim 1/\omega P$, где P обозначает вероятность синглет-триплетного перехода. Вероятность P , определенная из экспериментальных величин констант скоростей мономолекулярного распада N_2O , порядка $10^{-1} - 10^{-2}$ ⁽²⁾. Поскольку минимальная величина энергии ΔE , которая может быть передана при столкновении, должна быть порядка колебательного кванта деформационных колебаний ($\sim 600 \text{ см}^{-1}$), то, в согласии с общей теорией передачи энергий при столкновениях, эффективность колебательного возбуждения должна быть на несколько порядков меньше Z ⁽⁷⁾.

Одновременный учет отмеченных выше особенностей распада может быть сделан, если воспользоваться выводами теории бимолекулярного распада молекул с учетом нарушения бальмовского распределения ⁽⁶⁾. В соответствии с результатами работы ⁽⁶⁾ константа скорости распада определяется величиной $\mu_0 = \mu_0(\Delta E)$, усредненной по всем вращательным и электронным состояниям распадающейся молекулы. Константа скорости распада невращающейся двухатомной молекулы определяется выражением:

$$\mu_0 = Z / \left[\frac{1}{x_n^{(0)}} P_\infty + \sum_{n=0}^{n_0-1} \frac{1}{x_n^{(0)}} P_{n, n+1} \right], \quad (2)$$

в котором $x_n^{(0)}$ обозначает равновесную нормированную колебательную функцию распределения, $P_{n, n+1}$ — вероятность одноквантового колебательного возбуждения и P_∞ — вероятность перехода в диссоциированное состояние. Формула (2), выведенная для двухатомных молекул, допускает обобщение на многоатомные молекулы. При этом только необходимо учесть повышенный колебательный статистический вес $g_{\text{кол}}$ уровней энергии с $E \simeq E_{\text{акт}}$. Это легко сделать, если учесть, что к диссоциации приводит антисимметричное колебание ω_3 молекулы N_2O (поскольку молекула N_2O несимметрична, термин антисимметричное колебание обозначает только, что фазы смещения атомов азота и атома кислорода из положения равновесия противоположны). Остальные колебания (валентное симметричное ω_1 и два деформационных ω_2) играют роль энергетического резервуара. Таким образом найдем

$$g_{\text{кол}} \approx (E_{\text{акт}} / \hbar \omega_1) (E_{\text{акт}} / \hbar \omega_2)^2 / Q \cdot 3!, \quad (3)$$

где Q — сумма состояний трех осцилляторов с частотами ω_1 и дважды вырожденной частотой ω_2 . Если здесь положить $\omega_1 = \omega_2$, то получится известное выражение для кратности вырождения уровня $E = E_{\text{акт}}$ системы четырех гармонических осцилляторов. Выражение (3) является приближенным, так как в нем не учитывается уменьшение частоты вследствие ангармоничности. Обусловленная этим возможная ошибка может привести к увеличению $g_{\text{кол}}$ в 2 — 3 раза.

Переход в диссоциированное состояние в нашем случае соответствует переходу с группы самых верхних уровней, лежащих ниже точки пересечения потенциальных кривых синглетного и триплетного состояний, на ближайшие уровни, лежащие выше этой точки. Обозначим вероятность такого перехода $P(\Delta E)$. Поскольку энергия возбуждения ΔE , соответствующая разности энергий между двумя группами тесно расположенных уровней, мало меняется вблизи предела диссоциации, а величины $1/x_n^{(0)}$ быстро убывают при уменьшении энергии, в сумме (2) можно положить $P_{n, n+1} = P_\infty = P(\Delta E)$, что дает

$$\mu_0 = Zg_{\text{кол}} P(\Delta E) \exp(-E_{\text{акт}}/kT). \quad (4)$$

Усреднение этого выражения по вращательным и электронным состояниям приводит к появлению добавочных множителей $g_{\text{вр}}$ и $g_{\text{эл}}$. Простая оценка, аналогичная проведенной в работе (6), дает $g_{\text{вр}} = 2$. Что касается $g_{\text{эл}}$, то спектроскопически комбинирующее с основным электронное состояние ${}^1\Sigma_u^+$ молекулы N_2O лежит выше предела диссоциации ($\sim 3000 \text{ \AA}$). На основании качественных диаграмм Уолша (8) можно заключить, что между основным состоянием ${}^1\Sigma_g^+$ и состоянием ${}^1\Sigma_u^+$ существуют еще термы ${}^1\Delta_u$ и ${}^1\Sigma_g^+$, так что возможное значение $g_{\text{эл}}$ заключено в интервале 1—3. Подставляя в (4) $g_{\text{вр}} = 2$, $g_{\text{эл}} = 1$, $E_{\text{акт}} = 60 \text{ ккал/моль}$, $T = 888^\circ \text{ K}$, $Z = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$, $\omega_1 = 1284 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 588 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_3 = 2238 \text{ см}^{-1}$, получаем

$$k \approx P(\Delta E) \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}. \quad (5)$$

Вероятность колебательного возбуждения $P(\Delta E)$ можно оценить на основании формулы Шварца и Герцфельда (7):

$$\begin{aligned} P(\Delta E) &\approx |(\alpha \Delta q)_n^{n+1}|^2 (\pi \Delta E / \varepsilon_0)^2 \chi^{1/2} \exp[-3\chi - \Delta E / 2kT], \\ \chi &= [\pi (\Delta E)^2 / 4\varepsilon_0 kT]^{1/2}, \quad \varepsilon_0 = \hbar^2 \alpha^2 / 2m. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь Δq обозначает амплитуду колебаний, α^{-1} — радиус действия обменных сил, m — приведенную массу сталкивающихся молекул. В нашем случае колебательно-возбужденной молекулы амплитуда колебаний приблизительно равна радиусу действия обменных сил, так что мы полагаем $(\alpha \Delta q)_n^{n+1} \approx 1$. Для величины α мы возьмем обычное значение $\alpha^2 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$. Поскольку вероятность $P(\Delta E)$ быстро уменьшается с увеличением энергии перехода ΔE , ее величина определяется минимальным квантом. Мы должны поэтому принять во внимание только частоту деформационных колебаний с учетом ангармоничности, возникающей в результате небольшого растяжения связи NO перед диссоциацией. Соответствующая оценка дает $\Delta E \approx 550 \text{ см}^{-1}$. Подстановка этих значений параметров в (6) приводит к выражению

$$P(\Delta E) = 4 \cdot 10^{-4}, \quad (7)$$

так что окончательно для константы скорости распада k получается величина

$$k \approx 10 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}. \quad (8)$$

Значение k , вычисленное Гиллом и Лайдлером (2) путем экстраполирования экспериментальных данных к нулевым давлениям при той же самой температуре ($T = 888^\circ \text{ K}$), равно

$$k_{\text{экс}} = 14 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}. \quad (9)$$

Разумеется, полученное хорошее совпадение между рассчитанной и экспериментальной константами скоростей распада справедливо с точностью до порядка. Существенно, однако, что если не учитывать деформационных колебаний совсем, но учитывать малую эффективность колебательного возбуждения, рассчитанные величины константы скорости распада получились бы на два-три порядка меньше экспериментальных.

Основной вывод работы распространяется также на неадиабатический распад других молекул: скорость термического неадиабатического распада молекул, которая определяется в случае мономолекулярного распада скоростью перехода с одной потенциальной кривой на другую с изменением мультиплетности, в бимолекулярной области распада лимитируется скоростью колебательной активации. Последнее связано со сравнительно большой величиной колебательного кванта вблизи пересечения потенциальных кривых различной мультиплетности.

Выражаю благодарность проф. Н. Д. Соколову за обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
12 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, 1958. ² E. K. Gill, K. J. Laidler, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1570 (1958). ³ H. S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **19**, 663 (1951). ⁴ Г. Герцберг, Строение и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949. ⁵ T. Wentink, *J. Chem. Phys.*, **30**, 105 (1959). ⁶ Е. Е. Никитин, ДАН, **119**, 527 (1958). ⁷ R. N. Schwartz, K. F. Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, **22**, 767 (1954). ⁸ A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2266.

В. Ю. ОРЛОВ и член-корреспондент АН СССР Н. М. ЖАВОРОНКОВ

ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА АБСОРБЦИЮ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ВОДОЙ

Изучение влияния ультразвука на процесс абсорбции целесообразно проводить в условиях, когда лимитирующей стадией является диффузия в жидкой фазе. В настоящей работе исследовалось влияние ультразвука на скорость абсорбции (растворения) углекислого газа водой; как известно, массопередача в этом случае определяется сопротивлением в жидкости (1).

Предварительные опыты проводились в стакане с водой, над которой находился чистый CO_2 ; ультразвук частотой 800 кГц и интенсивностью несколько ватт на см^2 вводился снизу через дно стакана. Было найдено, что под действием ультразвука, вызывающего образование фонтана, скорость абсорбции увеличивается в 100 раз по сравнению со скоростью диффузионного растворения и одного порядка со скоростью абсорбции при работе четырехпро-

Рис. 1. Схема установки

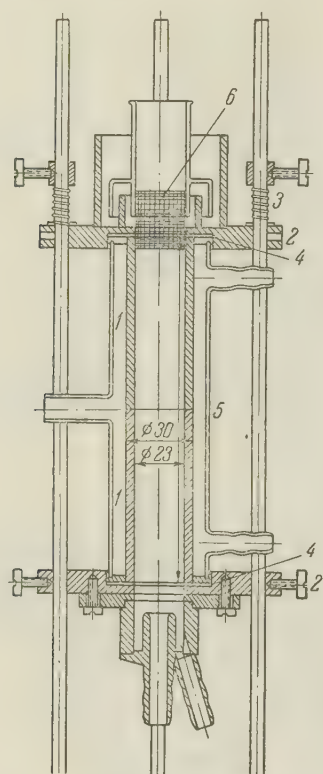
дательной мешалки с числом оборотов 800—1800 в минуту. Такое ускорение абсорбции может быть объяснено увеличением поверхности контакта фаз при быстром ее обновлении за счет образования брызг и тумана и интенсивного перемешивания жидкости. Следует отметить, что, несмотря на сильную кавитацию, обезгаживания жидкости не происходило, — через несколько минут после начала опыта концентрация CO_2 в ней достигала равновесной для данной температуры.

Опыты* по непрерывной абсорбции CO_2 проводились в двух небольших ультразвуковых пленочных колонках с использованием в качестве излучателей полых титанобариевых цилиндров.

Применение поляризованных по радиусу (толщине стенок) титанатбарие-

* В выполнении экспериментов принимала участие Р. А. Иванова.

вых цилиндров в данном случае было особенно удобным, поскольку, во-первых, сам излучатель можно использовать как абсорбционную пленоч-



ную колонку и, во-вторых, каждый излучатель имеет две собственные частоты колебаний, поперечных по отношению к стекающей по нему пленке, по толщине стенок и по окружности. Это позволяет исследовать влияние частоты ультразвука на процесс абсорбции, без изменения всех остальных условий.

Схема установки показана на рис. 1. Колонка 1 питается напряжением высокой частоты от генератора УЗГ; осциллограф ЭО-7 и генератор ГСС-6 позволяют измерять частоту колебаний. Водопроводная вода подается через термостат 2, маностат 3, реометр 4 и затвор 5 к верхнему концу колонки; большая часть стекающей из нее жидкости проходит через отборник 6, откуда порциями по 50 мл отбирается на анализ. Температура воды на входе и на выходе из колонки t_1 и t_2 измеряется термометрами 7 и 8; увеличение температуры $t_2 - t_1$ позволяет судить об интенсивности ультразвука.

Рис. 2. Устройство ультразвуковой колонки: 1 — титанатбариевые цилиндры, 2 — плексигласовые фланцы, 3 — пружины, 4 — резиновые прокладки, 5 — стеклянная рубашка, 6 — сетка для равномерного распределения пленки

Углекислый газ, расход которого регулируется маностатом 9 и измеряется реометром 10, подается в колонку снизу через трубку 11 и выходит сверху через узкое отверстие для ввода заземленного провода; затвор 12 обеспечивает небольшой подпор давления. Цилиндры охлаждаются снаружи воздухом, проходящим через ловушку 13, погруженную в жидкий кислород, и рубашку 14; благодаря этому нет необходимости в подаче на титанат бария поляризующего напряжения.

Устройство одной из колонок показано более подробно на рис. 2. Цилиндры 1 зажаты между фланцами 2 с помощью четырех пружин 3. Сетка 6 обеспечивает равномерное распределение жидкости по смачиваемой поверхности. Характеристики колонок приведены в табл. 1.

Возбуждение колебаний цилиндров производилось от генераторов ГУ-3 и RFT-602. На каждый излучатель подавалось до 150 в напряжения высокой частоты; интенсивность

Таблица 1
Некоторые данные ультразвуковых колонок

Характеристика колонок	Колонка	
	1	2
Титанатбариевые цилиндры *	№№ 1, 2	№№ 3, 4
Общая высота двух цилиндров, мм	135	153,4
Внешний диаметр, мм	18,5	30,0
Внутренний диаметр, мм	12,2	23,0
Внутренняя поверхность излучателей $S_{изл}$	51,3 см ²	111 см ²
Поверхность цилиндров	Серебряная	Серебряная, остеклованная
Контакты к электродам	Пружинные	Паяные
Частота колебаний к толще f_d , кгц	800	780
Частота колебаний по окружности f_d , кгц	100	50

* Цилиндры №№ 1, 2 изготовлены в Государственном электрокерамическом институте, №№ 3, 4 — в Акустическом институте АН СССР

льтразвука, излучавшегося при этом внутрь колонок, в пленку, составляла несколько ватт на см². Оценка интенсивности производилась по формуле

$$I = 4,18 \frac{v}{S_{\text{изл}}} (t_2 - t_1),$$

где V — расход воды на орошение колонки. Из-за недостаточного охлаждения цилиндров получавшиеся при этом значения I могли быть несколько завышенными. Массопередача в колонках в отсутствие ультразвука рассчитывалась по Кигби (2) для ряда значений температуры и расхода воды, соответствующих условиям наших опытов (табл. 3). Относительная концентрация растворенного газа в стекшей из колонки воды равна

$$C/C_p = 200S/v \sqrt{D/\pi\tau},$$

где C — концентрация CO_2 , C_p — равновесная концентрация для данной температуры, S — поверхность абсорбции, D — коэффициент диффузии O_2 в воде, τ — продолжительность процесса абсорбции. Результаты расчета приведены в табл. 2. Вычисления справедливы при соблюдении условия (3)

$$Dh/w\delta \leq 0,02,$$

которое выполняется для всех рассчитанных точек. Здесь h — высота абсорбционной колонки, w — плотность орошения на единицу длины периметра, δ — толщина пленки.

Таблица 3

Условия проведения опытов с ультразвуком

№ колонки	№ опыта	Частота f , кГц	Расход воды v , мл/мин	Плотность орошения w , см ² /сек	Т-ра воды на входе t_1 , °C	Максимальный перепад $t_2 - t_1$, °C	Максим. рост относит. концентр. $Q_{\text{макс}}$
1	1	800	123	0,54	15	11	2
	2	800	200	0,88	15	7	2,4
	3	800	200	0,88	15	15	2,6
	4	800	200	0,88	6—9	12	2,5
	5	800	200	0,88	8	12	2,5
	6	100	200	0,88	8	5	1,9
2	2'	49	500	1,15	4	5	3,0
	3'	51	560	1,29	20	9	3,7
	4'	790	560	1,29	20	4	1,7
	5'	770	500	1,15	4—5	7	2,2

пленкой, иногда слегка дрожащей пленки, то под действием ультразвука на ней появлялась система мерцающих поперечных стоячих волн. В опытах на колонке 1 волны обычно были кольцевыми и повторялись регулярно через равные интервалы, составлявшие около 3 мм на частоте 100 кГц и около 1 см на частоте 100 кГц. В опытах на колонке 2 на обеих частотах волны были короткие, беспорядочные, в виде ряби. Кроме того, на частоте 50 кГц в пленке двумя полосами против середин цилиндров (по высоте) возникала кавитация. Ширина полос составляла в зависи-

Таблица 2

Колонка 1, $h = 14$ см, $S \cong 53$ см ²			Колонка 2, $h = 16$ см, $S \cong 116$ см ²		
t , °C	τ , сек.	C/C_p , %	t , °C	τ , сек.	C/C_p , %
$v = 123$ мл/мин, $w = 0,54$ см ² /сек			$v = 500$ мл/мин, $w = 1,15$ см ² /сек		
10	0,48	14,9	5	0,35	8,8
15	0,46	16,0	10	0,33	9,6
20	0,44	17,1	15	0,32	10,4
25	0,42	18,3	—	—	—
$v = 200$ мл/мин, $w = 0,88$ см ² /сек			$v = 560$ мл/мин, $w = 1,29$ см ² /сек		
5	0,36	9,9	—	—	—
10	0,35	10,8	10	0,31	8,9
15	0,33	11,6	15	0,29	9,6
20	0,32	12,4	20	0,28	10,3
25	0,31	13,3	25	0,27	11,0
30	0,30	14,0	30	0,26	11,6

мости от интенсивности ультразвука от 20 до 100% высоты цилиндров. Небольшое количество тумана, образывавшегося на этой частоте, позволяло также наблюдать стоячие волны в газовой фазе, поскольку частицы тумана удерживались в узлах колебаний в виде трех концентрических колец (в плане) и по оси трубки.

На рис. 3 приведены характерные кривые роста относительной концентрации CO_2 в воде с увеличением интенсивности ультразвука. По оси ординат отложена величина

$$Q = \frac{(C/C_p)_{y3}}{(C/C_p)_{6.y3}}.$$

C_p — равновесная концентрация бралась для средней температуры в колонке $t_{cp} = \frac{t_1 + t_2}{2}$. Максимальные значения Q , достигнутые в каждом опыте

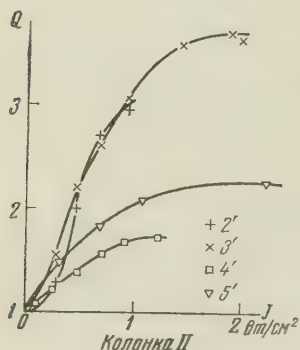


Рис. 3. Ускорение абсорбции под действием ультразвука — колонка № 2

приведены также в табл. 3. Как видно из графика и таблицы, под действием ультразвука скорость абсорбции значительно увеличивается. Наиболее эффективной оказалась частота 50 кгц. При интенсивности ультразвука $\sim 1-2$ вт/см² получен почти четырехкратный рост относительной концентрации; при частоте 800 кгц и такой же интенсивности этот рост не превышал 2—2,5. Действие ультразвука частотой 100 кгц не отличалось от такового при 800 кгц.

Судя по визуальным наблюдениям, увеличение поверхности контакта фаз за счет волнообразования было недостаточным для объяснения полученного роста скорости абсорбции. Приведенный выше расчет показывает, что ускорение массопередачи вследствие повышения температуры, вызванного действием ультразвука, также незначительно. Например, в опыте № 3 этот фактор мог вызвать рост C/C_p лишь на 16%, вместо наблюдавшихся 160%. По-видимому, ускорение абсорбции связано главным образом с турбулизацией пленки происходящей под действием ультразвука; на частоте 50 кгц этому способствовала, очевидно, и кавитация.

К сожалению, увеличение интенсивности ультразвука выше 2—3 вт/см² приводило обычно, при данной толщине жидкостной пленки, к частичному ее высыханию; на поверхности колонки появлялись несмоченные участки. Это явление вызывалось как усилением нагрева цилиндров, так и ухудшением равномерности распределения жидкости по периметру трубки под действием ультразвука.

В заключение авторы выражают благодарность Б. И. Конобееву за обсуждение работы.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
6 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Жаворонков, В. А. Малюсов, Н. А. Малафеев, Хим. пром № 8, 240 (1951).
- ² R. Higbie, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31, 325 (1935).
- ³ В. В. Вязовов, ЖТФ, 10, 1519 (1940).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. Б. ПТИЦЫН

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ «НЕВОЗМУЩЕННЫХ» РАЗМЕРОВ
МАКРОМОЛЕКУЛ В ХОРОШИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

(Представлено академиком В. А. Каргиным 11 VI 1959)

Как известно, исследование размеров полимерных молекул в растворе позволяет судить о гибкости цепей и их стереохимическом строении (¹⁻⁵). Однако для этого необходимо проведение измерений при θ -температуре Флори (²), при которой раствор ведет себя как идеальный, т. е. второй вириальный коэффициент A_2 в разложении осмотического давления в ряд по концентрации равен нулю. В хороших растворителях размеры макромолекул в значительной мере определяются взаимодействиями дальнего порядка между сегментами цепи, а также между сегментами цепи и молекулами растворителя. Современные теории взаимодействий дальнего порядка устанавливают связь между «коэффициентом раздувания» макромолекулы при переходе от θ -точки к хорошему растворителю и термодинамическими параметрами, характеризующими данную пару полимер — растворитель (⁶).

Так как через указанные выше термодинамические параметры может быть выражен также второй вириальный коэффициент, то возможно построение теории, непосредственно связывающей между собой размеры макромолекулы в данном растворителе, второй вириальный коэффициент-молекулярный вес полимера и размеры макромолекулы в θ -растворителе, не возмущенные взаимодействиями дальнего порядка (⁶). Такая теория позволила бы определять невозмущенные размеры макромолекул из опытов в хороших растворителях, не прибегая к изменениям в θ -точке. Это особенно существенно для кристаллизующихся полимеров, растворы которых при температуре ниже температуры плавления метастабильны по отношению к кристаллическому состоянию, благодаря чему с ухудшением растворителя полимер выпадает в осадок до достижения θ -точки (если она лежит ниже температуры плавления). Поэтому для стереорегулярных и других высокоплавких полимеров измерения в θ -точке должны вестись при высоких температурах, что сопряжено со значительными экспериментальными трудностями.

Теория второго вириального коэффициента, развитая Флори, Кригбаумом и Орофино (^{2,6,7}), недостаточно хорошо сходится с опытом, особенно в области плохих растворителей, близких к θ -точке. Усовершенствованная теория A_2 , развитая Касасса и Марковицем (⁸), вблизи θ -точки хорошо согласуется с опытом, но в хороших растворителях она приводит к значениям A_2 , существенно отличным от экспериментальных. Однако более строгий учет влияния внутримолекулярных взаимодействий на A_2 , проведенный на давно автором с Ю. Е. Эйзнером (⁹) в рамках теории Касасса — Марковица, привел к результатам, согласующимся с экспериментальными как в плохих, так и в хороших растворителях в пределах точности опыта. Это оправдывает использование теории автора и Ю. Е. Эйзнера для определения невозмущенных размеров макромолекул из их размеров в хороших растворителях, A_2 и молекулярного веса.

$$A_2 = 4\pi^{1/2} N_A \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M^2} \Psi(\alpha), \quad (1)$$

где \bar{R}^2 — средний квадрат радиуса инерции молекулы, M — молекулярный вес, $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ (\bar{R}_0^2 — средний квадрат радиуса инерции цепи в θ -точке),

$$\Psi(\alpha) \simeq \frac{1}{5,68} \cdot \frac{\alpha_{eff}^3}{\alpha^3} (1 - e^{-5,68z / \alpha_{eff}^3}), \quad (2)$$

а величины z и α_{eff} связаны с α уравнениями $\alpha_{eff}^2 = 1 + 2,93 \cdot z / \alpha_{eff}^3$, $\alpha_{eff}^5 - \alpha^3 = 1,04 z$ и $\alpha^5 - \alpha^3 = (4z/3) (\alpha^3 / \alpha_{eff}^3)$ (^{9,10}). График зависимости $\Psi(\alpha)$, построенный по указанным уравнениям, приведен на рис. 1. Как показано в работе (⁹), экспериментальные данные хорошо ложатся на кривую, приведенную на рис. 1.

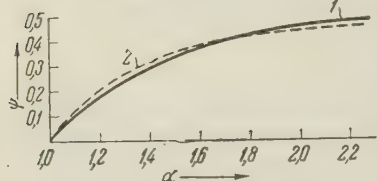


Рис. 1. Зависимость $\Psi(\alpha) = (1/4 \pi^{1/2} N_A) A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{3/2}$ от $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$. 1 — теория (⁹) (уравнение (2)), 2 — эмпирическая формула Кригбаума (¹⁶) (уравнение (4))

Определив (по рассеянию света или гидродинамическим свойствам) \bar{R}^2 макромолекулы в любом растворителе и зная A_2 и M , можно вычислить $\Psi(\alpha)$ по уравнению (1), после чего, пользуясь кривой на рис. 1, определить α и, следовательно, $(\bar{R}_0^2)^{1/2} = (\bar{R}^2)^{1/2} / \alpha$, т. е. невозмущенные размеры цепи. В табл. 1 приведены величины $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ ($\bar{h}_0^2 = 6\bar{R}_0^2$ — средний квадрат расстояния между концами цепи в θ -точке), определенные нами указанным выше путем для различных полимеров. Как известно,

Таблица 1

Полимер	Растворитель	$M \cdot 10^3$	α	$(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} \cdot 10^{10}$ см	Лит. источник
Полистирол	Толуол	31—612	1,24—1,38	71 (± 2)	(11—13)
Полистирол	Циклогексан	3200	1,05—1,21	69 ($\pm 0,5$)	(14)
Полиизобутилен	Циклогексан	38—721	1,23—1,47	82 (± 2)	(11)
Поливинилацетат	Метилэтилметан	860—3460	1,43—1,60	78 (± 3)	(15)

величина \bar{h}_0^2 / M не зависит от M и служит мерой гибкости цепи. Значения α , приведенные в 4-м столбце, получены из кривой на рис. 1. Полученные значения $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ практически совпадают со значениями, измеренными непосредственно в θ -растворителях, которые для полистирола, полиизобутилена и поливинилацетата соответственно равны $70 \cdot 10^{-10}$ см (¹⁴), $79,5 \cdot 10^{-10}$ см (²) и $78 \cdot 10^{-10}$ см. (¹⁵). Таким образом, пользуясь теорией (⁹), можно определять невозмущенные размеры цепи в хороших растворителях практически с той же степенью точности, что и в θ -растворителях. Необходимо, однако, подчеркнуть, что полидисперсность исследуемых образцов может существенно сказываться на получаемых результатах (особенно если \bar{R}^2 определяется по рассеянию света), так что желательно проводить измерения с узкими фракциями.

Метод определения невозмущенных размеров макромолекул в хороших растворителях был предложен также Кригбаумом (¹⁶), который путем

комбинации уравнений для \bar{R}^2 и A_2 , справедливых в непосредственных окрестностях θ -точки, получил формулу:

$$(\bar{R}^2)^{3/2} = (\bar{R}_0^2)^{3/2} + 3 \frac{134}{105} \frac{1}{(4\pi)^{3/2}} A_2 \frac{M^2}{N_A}. \quad (3)$$

Уравнение (3), как это следует из его вывода, справедливо лишь до тех пор, пока взаимодействия дальнего порядка исчезающе малы, так и его применение к хорошим растворителям с теоретической точки зрения совершенно незаконно. Тем не менее, благодаря случайной компенсации различных неучтенных факторов, это уравнение довольно хорошо оправдывается на опыте, т. е. приводит к правильным значениям \bar{R}_0^2 , вычисленным из \bar{R}^2 , A_2 и M (¹²). В самом деле, уравнение (3) можно переписать в виде, аналогичном уравнению (1), причем (если пренебречь для удобства незначительной разницей между h^2/h_0^2 и \bar{R}^2/\bar{R}_0^2)

$$\Psi(\alpha) = \frac{1}{2} (1 - 1/\alpha^3). \quad (4)$$

Кривая, соответствующая уравнению (4), также нанесена на рис. 1, который показывает, что уравнение Кригбаума, являющееся в хороших растворителях, в сущности, эмпирическим, близко к результатам теории Флори и Ю. Е. Эйзнера. Поэтому для оценок \bar{R}_0^2 можно вместо уравнений (1) — (2) пользоваться эмпирическим уравнением (3).

В работе (¹⁷) уравнение (3) было использовано для определения R_0^2 изотактического полистирола. При этом был сделан вывод, что, хотя в хороших растворителях размеры молекул изотактического и атактического полистиролов при данном M совпадают, невозмущенные размеры изотактического полистирола несколько больше (так как для изотактического полистирола при данном M меньше A_2). Ввиду большой полидисперсности исследованного в работе (¹⁷) образца, эти результаты нуждаются в дальнейшей проверке. В частности, проведенная нами обработка данных недавней работы Троссарелли, Кампи и Санини (¹⁸), в которой исследовались вязкость и вторичное рассеяние изотактического полистирола в толуоле, не подтвердила выводов работы (¹⁷). Очевидно, этот вопрос требует дальнейшего изучения с использованием максимально узких фракций.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, изд. АН СССР, 1959. ² P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
- ³ Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖФХ, 28, 213 (1954). ⁴ О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ, 27, 2744, 2762 (1957). ⁵ Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ, 29, 1075 (1959). ⁶ T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957).
- ⁷ P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086 (1950). ⁸ E. Casassa, J. Markovitz, J. Chem. Phys., 29, 493 (1958). ⁹ О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолекулярные соединения, 1, № 8 (1959). ¹⁰ О. Б. Птицын, Высокомолекулярные соединения, 1, № 4 (1959). ¹¹ W. Krigbaum, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 75, 1775 (1953). ¹² W. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213 (1958).
- ¹³ D. Carpenter, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041 (1956). ¹⁴ W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166 (1956). ¹⁵ A. Shultz, J. Am. Chem. Soc., 76, 3422 (1954). ¹⁶ W. Krigbaum, J. Polymer Sci., 18, 315 (1955).
- ¹⁷ W. Krigbaum, D. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem., 62, 1586 (1958). ¹⁸ L. Trossarelli, E. Campi, G. Saini, J. Polymer Sci., 35, 205 (1959).

А. С. СОКОЛИК и В. П. КАРПОВ

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ ОТ ЛАМИНАРНОЙ СКОРОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 15 VI 1959)

В настоящее время определились две, по-видимому, альтернативные точки зрения на механизм турбулентного горения — первая по времени возникновения, так называемая модель поверхностно-ламинарного горения (¹⁻⁴), вторая, предложенная в 1955 г., рассматривает турбулентное пламя как распространение объемной пульсирующей реакции (⁵⁻⁷). Ряд наблюдений, показывающих различный порядок возникновения определенных

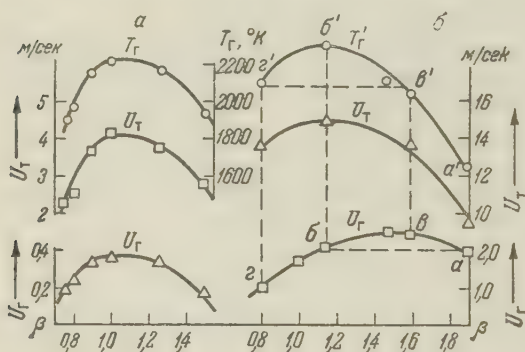


Рис. 1

видов излучения и значительные различия временных интервалов между ними, различное протекание ионизационного тока в ламинарных и турбулентных пламенах, — свидетельствуют, в всяком случае, о сомнительности поверхностно-ламинарной модели, не внося, однако, достаточной определенности в представления второй, объемной модели турбулентного пламени. Очевидно, для этого прежде всего необходимо установить наличие или отсутствие определенной связи между скоростями распространения турбулентного и ламинарного пламени. Решение этого вопроса ставшее возможным благодаря разработке физически обоснованного метода измерения скорости турбулентного горения (⁸), составляет главный предмет настоящего исследования. Приведенные на рис. 1 данные представляют типичный пример изменения с составом смеси β (отношение фактической концентрации топлива к стехиометрической) скорости ламинарного горения U_L и соответствующей температуры пламени T , а также скорости турбулентного горения U_T в условиях статической бомбы при неизменной интенсивности турбулентности для пропано-воздушной смеси (рис. 1а). В этих опытах, как и в последующих, постоянно интенсивности турбулентности задавалось постоянным напряжением на моторе мешалок, что, как показано калибровочными опытами, соответствует неизменным значениям $|\bar{U}'|$ и $\sqrt{\overline{u'^2}}$ при любом изменении физических свойств смеси, где $|\bar{U}'|$ и $\sqrt{\overline{u'^2}}$ — соответственно средняя по абсолютной величине интенсивность турбулентности и переменная составляющая мгновенной регистрируемой скорости (⁸). Тот факт, что изменение U_T следует за изменением U_L , неоднократно наблюдался и при измерении U_T распространенными методами в турбулентных стабилизированных пламенах

и неизменно трактовался, как доказательство непосредственной связи между турбулентной и ламинарной скоростью. Однако при этом не учитывалось, что одновременно с изменением U_T изменяется и температура горения T_r .

Для разделения этих двух факторов были проведены измерения U_T для водородо-воздушных пламен (рис. 1б), для которых можно подобрать смеси с одинаковой величиной U_r , но с различной температурой горения T_r (опыт 1, точки $a, б$ и $a', б'$ на рис. 1), либо смеси с одинаковой температурой горения, но с различной величиной U_r (опыт 2, точки $в, г$ и $в', г'$ на рис. 1). Эти свойства водородо-воздушных смесей связаны с сильным изменением температуропроводности при изменении отношения $H_2/\text{воздух}$. Как видно из данных опыта 2, при изменении U_r более чем в 2 раза, но при $T_r = \text{const}$ величина U_T остается практически неизменной.

В опыте 1 при изменении T_r с 1650 до 2300°K при $U_r = \text{const}$ величина U_T возрастает с температурой горения примерно с 9,5 до 14,5 м/сек. Условия опыта 1 были воспроизведены на смесях состава $2H_2 + O_2 + M$, где $M - N_2, Ar, He$,

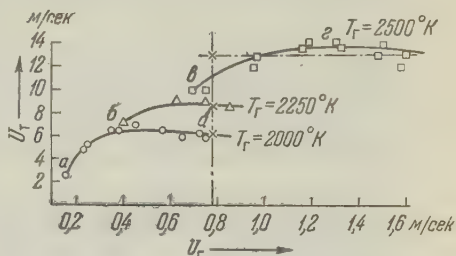


Рис. 2

концентрация которых подбиралась с таким расчетом, чтобы величина U_r оставалась постоянной (200 ± 7 см/сек), а температура горения изменялась с 2000 до 2400°K, по данным ⁽⁹⁾. При повышении T_r в указанных пределах и $U_r = \text{const}$, что контролировалось в наших опытах, U_T возрастала с 10 до 16,8 м/сек. Наконец, связь U_T с U_r и T_r была исследована на тройных смесях $CH_4 + nO_2 + M$, причем концентрация O_2 и разбавителя (N_2, Ar, He) подбирались с таким расчетом, чтобы в широком диапазоне изменения U_r оставалась бы неизменной величина T_r : 2000, 2250 и 2500°K соответственно для каждой серии опытов, в соответствии с данными ⁽¹⁰⁾. Как видно из приведенных на рис. 2 данных, в широких пределах изменения U_r , но при неизменной T_r , величина U_T остается практически постоянной, соответственно 6,2, 8,8 и 13 м/сек для 3 температур горения. Только при снижении U_r ниже некоторого значения, соответствующего данной температуре, наблюдается резкое снижение U_T . Как будет показано ниже, это связано с существенным изменением в самом характере пламени. Здесь же, в качестве основного результата опытов, можно констатировать, что скорость турбулентного горения не зависит при $T_r = \text{const}$ от ламинарной скорости горения и возрастает с увеличением температуры горения.

Анализ кинематографических кадров, представляющих один из примеров развития пламени (рис. 3), обнаруживает существенное различие в характере распространения турбулентного пламени в области постоянного значения U_T (рис. 2, точка $г$, и рис. 3г) и на ветви ее спада, например в точках $a, б, в$ на рис. 2 (соответственно рис. 3 $a, б, в$).

Как видно, на ветви снижения U_T пламя не распространяется равномерно по всему объему, а охватывает отдельные, иногда немногие зоны (особенно наглядно на рис. 3, а). При сохранении нормального значения видимой скорости для отдельных выбросов скорость увеличения приведенного радиуса dR/dt будет тем ниже, чем меньше равномерность заполнения сферы пламени. Понижение скорости турбулентного горения при $T_r = \text{const}$ можно поэтому отнести за счет возрастающей вероятности затухания с приближением к пределу турбулентного распространения пламени. Как следует из сопоставления рис. 3 и рис. 2, предел распространения турбулентного пламени наступает не при снижении T_r , как в случае ламинарного пламени, а при неизменной адиабатической температуре горения.

Непосредственной причиной, затрудняющей турбулентное воспламенение в этих условиях, является снижение скорости реакции при $T_r = \text{const}$, вызванное изменением состава тройной смеси. Эта особенность распространения турбулентного пламени на пределах составит предмет дальнейшего исследования.

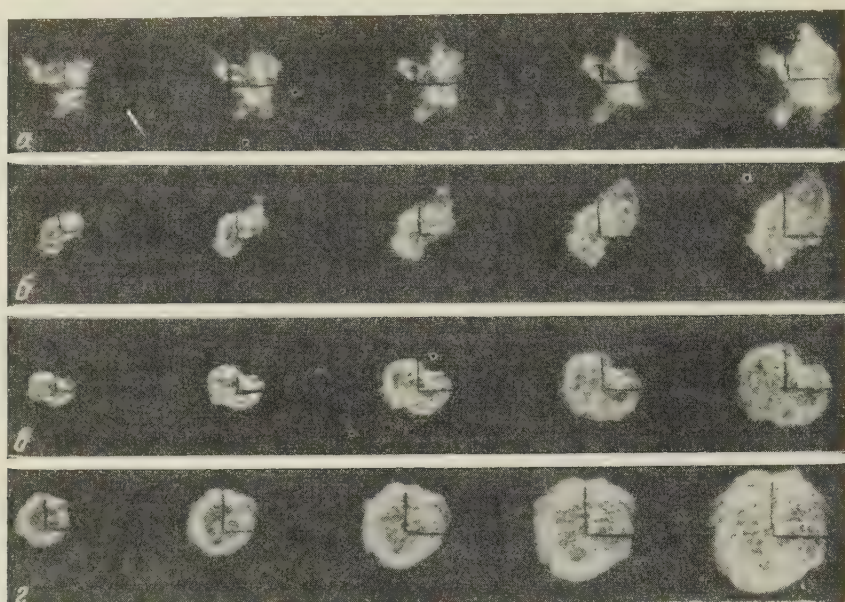


Рис. 3

Взамен поверхностно-ламинарной модели, как совершенно несовместимой с результатами прямых измерений, турбулентное горение следует представить как распространение пульсирующих воспламенений, вызванных турбулентным перемешиванием свежего и горящего газов. С этой точки зрения скорость турбулентного горения должна определяться

отношением пути турбулентного перемешивания свежего и пламенного газов $V\overline{x^2}$ к периоду индукции воспламенения τ_i . При малых временах

$$V\overline{X^2} = U'_\Sigma \cdot t_0, \quad (1)$$

где $t_0 = \int_0^\infty R dt$ — характеристическое время диффузии. Отсюда

$$U_T = V\overline{X^2} / \tau_i = (U'_\Sigma \cdot t_0) / \tau_i = a U'_\Sigma. \quad (2)$$

Максимальное значение $\{\tau_i$, при котором возможно распространение воспламенения: $\tau_i = t_0$, что соответствует минимальному значению $U_T = U'_\Sigma$. С уменьшением τ_i , например с повышением T_r , U_T возрастает при $U'_\Sigma = \text{const}$, что отмечено ранее как увеличение коэффициента a (см. формулу 3 в (8)).

Представление о турбулентном горении, как пульсирующем воспламенении при смешении свежего и сгоревшего газа, делает понятным и

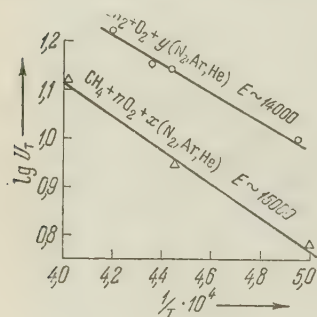


Рис. 4

аблюдаемый в турбулентном пламени порядок излучений по (7): $\text{CH} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CC}$.

Соотношение $U_T \sim 1/\tau_i$ может быть использовано для оценки эффективной энергии активации $E_{\text{эф}}$ из

$$U_T \sim \exp(-E_{\text{эф}}/RT_T). \quad (3)$$

На рис. 4 приведено изменение U_T с температурой горения для смесей H_2 и CH_4 , соответствующее постоянной U_T . Выше был указан порядок подбора этих величин для тройных смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{M}$. Для метана использованы данные рис. 2; при этом для получения сравнимых величин U_T , лежащих вне пределов турбулентного горения для 3 температур, значение U_T для 2500°K определено экстраполяцией горизонтального участка кривой. Найденная в обоих случаях величина $E_{\text{эф}}$ близка к энергии активации реакции $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ ($E = 15$ ккал) ⁽¹¹⁾ — основной реакции разветвления в процессах воспламенения, идущих через радикалы OH и H .

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
5 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Damköhler, Zs. phys. chem., B **46**, № 11, 601 (1940). ² К. И. Щелкин, КТФ, **13**, № 9, 520 (1943). ³ В. Karlovitz, D. W. Denniston Jr., F. E. Wells, J. Chem. Phys., **19**, № 5, 541 (1951). ⁴ A. C. Scurlock, J. H. Grover, Fourth Symposium on Combustion, 1953, p. 645. ⁵ M. Summerfield, S. H. Reiter et al., Jet Propuls., **25**, № 8, 377 (1955). ⁶ Е. С. Щетников, Сборн. статей о турбулентном горении однородной смеси, М., 1956, стр. 50. ⁷ K. Wohl, Zs. phys. Chem., Neue Folge, **16**, 387 (1958). ⁸ В. Н. Карпов, Е. С. Семенов, А. С. Соколик, ДАН, **128**, № 6 (1959). ⁹ G. Morgan, W. Kane, Fourth Symposium on Combustion, 1953, p. 313. ¹⁰ S. Weil, E. Searight, R. Ellington, Ind. and Eng. Chem., **50**, № 7, 1101 (1958). ¹¹ Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, А. Н. Семенов, Журн. физ. хим., **32**, № 6, 1193 (1958).

Н. А. ШУРМОВСКАЯ и Р. Х. БУРШТЕЙН

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОБЕЗГАЖИВАНИЯ НИКЕЛЯ НА РАБОТУ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 23 VI 1959)

В предыдущем сообщении ⁽¹⁾ по исследованию влияния адсорбированного кислорода на работу выхода электрона из никеля нами было показано, что контактная разность потенциалов может изменяться в зависимости от условий взаимодействия никеля с кислородом, что свидетельствует об изменении типа связи между металлом и поглощенным газом. Эти результаты аналогичны данным, полученным Р. Х. Бурштейн и ее сотрудниками при поглощении кислорода на железе ⁽²⁾ и платине ⁽³⁾. В этих исследованиях металл подвергался многократному восстановлению водородом при 400° с последующим обезгаживанием в вакууме до давления 10^{-7} мм при прогреве токами высокой частоты до температуры 900–1000°.

Однако в литературе имеются данные, из которых следует, что поверхность металла, обезгаженного до давления 10^{-7} мм, не является свободной от адсорбированных газов. Для получения чистой поверхности металла необходимо применение более высокого вакуума, порядка 10^{-9} – 10^{-10} мм рт. ст. Беккер ⁽⁴⁾ указывает, что при давлении 10^{-6} мм монослой азота адсорбируется на вольфраме в течение 1 сек., а при давлении 10^{-8} мм для его образования требуется 100 сек. Кислород, водород и водяные пары производят аналогичное действие. Исходя из этих фактов, автор ставит под сомнение большинство приведенных в литературе данных по адсорбции на металлах, так как, по его мнению, поверхность адсорбентов до адсорбции была покрыта неопределенным количеством адсорбированных газов. Как известно, измерение контактной разности потенциалов между металлом и металлом, поглотившим газ, дает представление о механизме адсорбции газов и является одним из чувствительных методов для исследования состояния поверхности.

В связи с этим представляет интерес исследовать влияние степени обезгаживания металлической поверхности в интервале давлений 10^{-7} – 10^{-10} мм на контактную разность потенциалов между металлом и металлом, поглотившим газ. В качестве объекта исследования была выбрана система никель — кислород, ранее изученная нами ⁽¹⁾ при обезгаживании поверхности металла до давления 10^{-7} мм. Для сравнения с данными, полученными в этом исследовании, была измерена контактная разность потенциалов между никелем, многократно восстановленным водородом при 400° и тщательно обезгаженным при 900° в вакууме до давления 10^{-9} – 10^{-10} мм, и никелем, поглотившим кислород, при различных температурах. Обезгаживание никеля производилось при нагреве токами высокой частоты. При 900° уже наблюдалось частичное испарение никеля. Для измерения контактной разности потенциалов был применен термоэлектронный метод. Прибор, в котором производились измерения, представлял собой диод с катодом из вольфрамовой нити и подвижным анодом. Анодом служила пластинка размером в 6 см² из спектрально чистого никеля фирмы «Хильгер». Анод и катод находились на сравнительно большом расстоянии друг от друга во время предварительной обработки и могли быть сближены до расстояния в один миллиметр при помощи электромагнитного устройства для снятия вольт-амперных характеристик. Специально проведенными опытами в приборе с разделенными катодным и анодным пространствами были выяснены условия обработки вольфрамовой нити, полностью обеспечивающие очистку ее

поверхности. Для получения ультравакуума был использован ионизационный манометр Альперта (5). Измерительная часть системы отключалась от вакуумного агрегата при помощи оловянного затвора конструкции И. И. Третьякова (6).

Для сравнения полученные результаты представлены на рис. 1. Кривые выражают зависимость контактной разности потенциалов между никелем, обезгаженным в вакууме 10^{-7} (1), а также 10^{-9} — 10^{-10} мм (2), и никелем, поглотившим кислород при различных температурах в количестве $1,3 \times 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 истинной поверхности. Для никеля, обезгаженного в ультравакууме, работа выхода электрона уменьшается на 0,27 в при температуре поглощения кислорода в 60° и на 0,41 в при прогреве никелевой пластинки до 100° .

Таким образом, как видно из рис. 1, измерения в ультравакууме привели к тем же результатам, которые были получены при обезгаживании никеля до давления 10^{-7} мм (1). Для проверки этих результатов нами была снята серия вольтамперных характеристик для никеля, обезгаженного в вакууме 10^{-9} мм (рис. 2). Затем давление в измерительной части системы было повышено до 10^{-7} мм за счет остаточных газов или введением кислорода. Как видно из полученных данных, вольтамперные характеристики для обоих способов обезгаживания практически полностью совпали между собой, что указывает на отсутствие изменений в работе выхода электрона.

Из полученных результатов следует, что обработка поверхности металла восстановлением в водороде и обезгаживанием при высокой температуре при давлении 10^{-7} мм вполне обеспечивает получение надежных данных для контактной разности потенциалов между металлом и металлом, поглотившим газ. Эти результаты находятся в согласии с данными работ Кларка и Фарнсворса (7), которые показали, что значение контактной разности потенциалов на серебре не зависит от давления остаточных газов в интервале 10^{-6} — 10^{-8} мм. Кальнер, Причард и Томпкинс (8) установили, что на напыленных пленках золота, серебра и меди не наблюдается адсорбции водорода при давлении 10^{-6} мм.

Таким образом, данные, полученные методом контактной разности потенциалов, не находятся в соответствии с результатами исследований в электронном проекторе (4,9). Причина этого неясна, однако не исключена возможность, что указанное различие связано с наличием в эмиссионном микроскопе электрического поля.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Шурмовская, Р. Х. Бурштейн, ЖФХ, **31**, 1150 (1957).
- ² Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, ДАН, **61**, 75 (1948); Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова, И. И. Зайденман, ЖФХ, **24**, 214 (1950).
- ³ Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН, **81**, 1093 (1951).
- ⁴ J. A. Becker, Advances in Catalysis, **7**, 135 (1955).
- ⁵ D. Alpert, J. Appl. Phys., **24**, 860 (1953).
- ⁶ И. И. Третьяков, Зав. лаб., № 3, 362 (1956).
- ⁷ E. N. Clarke, H. E. Farnsworth, Phys. Rev., **85**, 484 (1952).
- ⁸ R. Culner, J. Pritchard, F. C. Tompkins, Intern. Congress of Surface Activity, **3**, 243 (1957).
- ⁹ С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, **105**, 112 (1955); ЖФХ, **30**, 2539 (1956); И. И. Третьяков, Хим. наука и пром., **2**, 181 (1957).

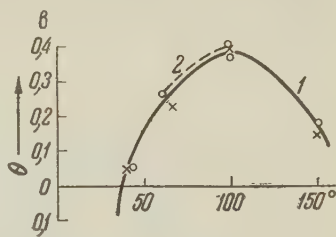


Рис. 1. Зависимость контактной разности потенциалов на Ni, обезгаженном в вакууме, от температуры поглощения кислорода: 1 — вакуум 10^{-7} мм; 2 — вакуум 10^{-9} мм

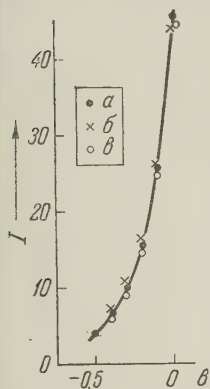


Рис. 2. Влияние степени обезгаживания Ni на вольтамперные характеристики при давлении остаточных газов: а — 10^{-9} мм; б — 10^{-7} мм; в — при давлении кислорода 10^{-7} мм

Член-корреспондент АН СССР Д. М. ЧИЖИКОВ, З. Ф. ГУЛЯНИЦКАЯ,
В. П. СЧАСТЛИВЫЙ и Р. Н. ПЕТРОВА

СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ CaO—FeO—SiO_2 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ FeO ОКИСЬЮ ЦИНКА

Присутствие окиси цинка является отличительной особенностью шлаков, получаемых при плавке свинца, меди и цинка. Систематических исследований о влиянии окиси цинка на свойства силикатных расплавов CaO—FeO—SiO_2 не проводилось. В настоящей работе представлены результаты изучения влияния окиси цинка на электропроводность, магнитную восприимчивость и теплосодержание расплавов системы CaO—FeO—SiO_2 .

Измерение удельной электропроводности (κ) расплавов, содержащих окись цинка, осуществлялось методом вольтметра — амперметра в интервале температур 1150—1450°. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, установленной между электродами. В качестве нагревателя применялась силитовая печь. Измерения удельной электропроводности проводились в атмосфере азота. Магнитная восприимчивость расплавов (ρ) измерялась методом Гуи в интервале температур от 700 до 1400°. Определение проводилось в поле 4000 эрст. при диаметре полюсных башмаков 110 мм. В качестве нагревателя применялась печь с угольным сопротивлением, помещенная между полюсами электромагнита. Температура регулировалась с точностью 3—5° по платино-платинородиевой термопаре. Навеска расплава в количестве 5—6 г помещалась в корундизовый тигель, который подвешивался на молибденовой цепочке к аналитическим весам. Изменение веса в магнитном поле в зависимости от состава сплава и температуры колебалось от 0,1 до 0,05. Измерение теплосодержания J расплавов, т. е. количества тепла, потребного для нагревания образца до заданной температуры, производилось методом теплового потока с применением трех платино-платинородиевых термопар. В качестве нагревателя использовалась силитовая печь. Градуировка осуществлялась по SiO_2 и Al_2O_3 .

Нагревание проводилось в корундизовых тиглях цилиндрической формы в интервале температур 100—1300°. Навеска составляла 100 г. Расчет теплосодержания проводился по формуле:

$$J = \frac{J_2\omega_2 - J_1\omega_1}{\omega_2} \left(\frac{\Delta t_z - \Delta t_1 z_1}{\Delta t_2 z_2 - \Delta t_1 z_1} \right) + \frac{J_1\omega_1}{\omega},$$

где J_1 , J_2 , J — теплосодержание эталонов и исследуемого образца; ω_1 , ω_2 , ω — вес эталонов и образца; Δt — средний перепад температур между стенками защитного стакана; z — время, необходимое для нагревания до требуемой температуры.

Предварительно нами изучалось влияние добавки окиси цинка на электропроводность, магнитную восприимчивость и теплосодержание расплавов $\text{SiO}_2\text{—FeO}$ (Fe_2O_3). Было показано, что добавление ZnO при постоянном отношении $\text{SiO}_2/\text{FeO} = 0,9$ или замещение кремнезема на ZnO увеличивает удельную электропроводность расплавов. При замещении FeO на ZnO электропроводность расплавов уменьшается. Магнитная вос-

приимчивость расплавов $\text{SiO}_2\text{—FeO}$ зависит от температуры и содержания окислов железа. Теплосодержание расплавов $\text{SiO}_2\text{—FeO}$ при добавлении ZnO уменьшается.

Влияние добавок окиси цинка на свойства расплавов CaO—FeO—SiO_2 изучалось при постоянном отношении SiO_2/CaO (вес. %) с замещением закиси железа окисью цинка. Исследования проводились с тремя группами составов, где отношения SiO_2/CaO соответственно равнялись 0,8; 1,0 и 1,6. Сумма FeO и ZnO во всех опытах оставалась постоянной. Термографический анализ показал, что большинство составов плавится в интервале температур $1130\text{—}1230^\circ$. Наиболее высокой температурой плавления обладают расплавы, в которых $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,0$ и содержание ZnO выше 7,0%. Эти расплавы при 1300° спекаются, но полного плавления не происходит. Одновременно с синтетическими расплавами были изучены физико-химические свойства двух производственных шлаков. В табл. 1 приведены данные измерения удельной электропроводности, магнитной восприимчивости и теплосодержания расплавов $\text{CaO—FeO—SiO}_2\text{—ZnO}$ при замещении FeO на ZnO , а также двух образцов промышленных шлаков. Приведенные в табл. 1

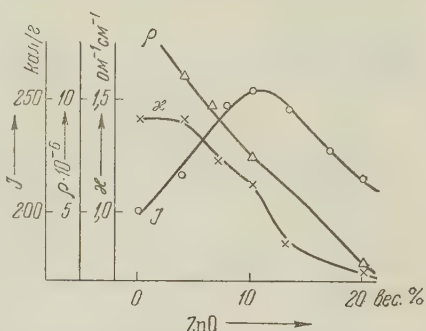


Рис. 1. Влияние отношения SiO_2/CaO на изменение удельной электропроводности, магнитной восприимчивости и теплосодержания при 1300°

Таблица 1

Свойства расплавов системы FeO—CaO—SiO_2 при замещении FeO окисью цинка

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$	Состав расплавов, вес. %				Температура опытов, $^\circ\text{C}$								
	FeO	SiO ₂	CaO	ZnO	1200			1300			1400		
					χ	ρ	J	χ	ρ	J	χ	ρ	J
1,6	22,0	48,0	30,0	0,0	0,38	7,2	283,9	0,70	6,3	304,5	1,22	5,8	—
1,6	17,0	48,0	30,0	5,0	0,24	—	288,3	0,46	—	318,7	0,97	—	—
1,6	12,0	48,0	30,0	10,0	0,16	5,0	286,0	0,38	4,8	317,5	0,76	4,3	—
1,6	2,0	48,0	30,0	20,0	—	2,5	247,4	0,26	2,5	292,2	0,42	2,5	—
1,0	20,0	40,0	40,0	0,0	0,90	—	217,8	1,40	—	250,4	1,65	—	—
1,0	16,0	40,0	40,0	4,0	0,80	11,3	232,6	1,40	11,3	265,0	1,62	11,3	—
1,0	10,0	40,0	40,0	10,0	0,35	7,5	268,7	1,10	7,5	304,4	1,53	7,5	—
1,0	0,0	40,0	40,0	20,0	0,15	2,5	251,4	0,75	2,5	265,9	1,08	2,4	—
0,8	34,0	30,0	36,0	0,0	0,75	10,0	257,0	1,40	10,3	284,5	2,60	11,3	—
0,8	30,0	30,0	36,0	4,0	0,72	—	260,5	1,30	—	—	2,30	—	—
0,8	24,0	30,0	36,0	10,0	0,70	7,5	239,9	1,10	7,5	273,5	2,00	7,5	—
0,8	14,0	30,0	36,0	20,0	—	4,8	271,3	0,85	4,2	309,8	1,20	3,8	—

Промышленные шлаки

3,13	39,5	23,5	0,8	0,22	8,8	239,4	0,47	7,6	258,4	0,67	6,7	—
18,0	33,9	22,7	5,5	0,25	7,3	238,3	0,65	6,1	258,0	1,30	5,2	—

данные относятся к 1200, 1300 и 1400° . Как видно, во всех изученных расплавах замещение закиси железа на окись цинка приводит к уменьшению удельной электропроводности. Так, при 1300° для расплавов с отношением $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,6$ замещение закиси железа окисью цинка до 20% уменьшает удельную электропроводность с $0,7 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ до $0,26 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, т. е. почти в четыре раза. С повышением температуры удельная электропроводность всех расплавов уменьшается. Магнитная восприимчивость зависит от содержания окислов железа и почти не изменяется от температуры. Исследованные расплавы — парамагнитны. Точка Кюри лежит при температуре 700° . Замещение закиси железа на окись цинка приводит к снижению магнитной восприимчивости расплавов.

Замещение закиси железа на окись цинка в расплавах $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ не дает определенной закономерности и мало влияет на изменение величины теплосодержания. Некоторое влияние на величину теплосодержания оказывает экзотермический эффект, который имеет место в интервале температур $800-1000^\circ$. Проведенные термографические исследования показали, что этот эффект отвечает раскристаллизации силикатов кальция.

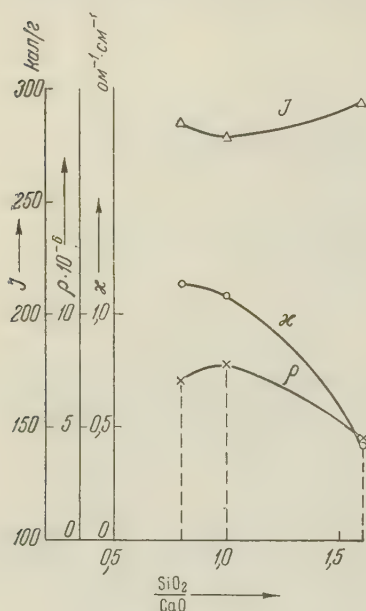


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности, магнитной восприимчивости, теплосодержания при 1300° в зависимости от содержания ZnO для расплавов, где $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,0$

Из полученных данных было определено влияние отношения SiO_2/CaO на свойства расплавов $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ (рис. 1). С этой целью были подсчитаны средние значения удельной электропроводности, магнитной восприимчивости и теплосодержания для отдельных групп составов с различным отношением SiO_2/CaO . Из рис. 1 следует, что при 1300° и $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1$ расплавы $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ обладают наиболее высокими средними значениями электропроводности и магнитной восприимчивости и более низким теплосодержанием. На изотермах удельной электропроводности, магнитной восприимчивости и теплосодержания наблюдаются точки перегиба. На рис. 2 приведены изотермы трех измеренных свойств при 1300° для группы составов с отношением $\text{SiO}_2/\text{CaO} = 1,0$. При содержании 10% ZnO на всех трех изотермах наблюдаются изломы кривых, по-видимому, соответствующие образованию новой фазы.

Значения электропроводности, магнитной восприимчивости и теплосодержания промышленных шлаков достаточно близки к данным, полученным для синтетических шлаков.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
6 VII 1959

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. А. ЭЙГЕЛЕС и М. Л. ВОЛОВА

**О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СРЕДЫ НА ВРЕМЯ ИНДУКЦИИ
ПРИ ПРИЛИПАНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ
К ПУЗЫРЬКУ ВОЗДУХА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 VI 1959)

Для изучения флотационных взаимодействий одним из авторов был применен кинетический метод исследования разделов минеральная частица — водный раствор — пузырек, который позволяет по времени индукции охарактеризовать состояние граничных слоев, обуславливающее прилипание⁽¹⁾. Связь между состоянием поверхности твердых тел и их прилипанием в водной среде друг к другу и к воздушному пузырьку установлена многими исследователями⁽²⁾. Однако выявленные до настоящего времени зависимости между количественными характеристиками состояния поверхности, определенными разными методами, и флотационным прилипанием имеют качественный характер⁽¹⁾. Поэтому дальнейшие исследования в этом направлении представляют интерес.

Прибор, предложенный для кинетического исследования прилипания минеральных частиц к пузырьку воздуха, был в последние годы усовершенствован*. Время контакта регулируется электронным секундомером, начиная с 0,001 сек. Кювета с минеральным порошком в воде и пузырьком термостатирована**. Колебания температуры не превышают $\pm 1^\circ \text{C}$.

Условия опытов обеспечивают совпадение состояния поверхности твердых частиц с их состоянием при флотационном прилипании, так как для исследования нет необходимости в какой-либо специальной обработке поверхности и можно воспроизвести обычное для флотации соотношение твердой поверхности и объемной концентрации реагентов. Следует отметить, что приборе измеряется не время достижения предельных сил притяжения, которые могут возникнуть между частицей и пузырьком, а время, в течение которого результирующая сила притяжения и отталкивания достигает значения, достаточного для уравнивания сил отрыва. Этим объясняется резко выраженная зависимость времени индукции от крупности минеральных частиц, отмеченная в предыдущих исследованиях⁽¹⁾. При закреплении частиц большей крупности необходимо уравновесить большие силы отрыва. На основе современных представлений о механизме прилипания следует предполагать, что необходимая сила прилипания определяется степенью утоньшения граничных водных слоев, зависящей от времени. Нами исследовано влияние температуры среды на время индукции при прилипании минеральных частиц к пузырьку воздуха в отсутствие реагентов. Влияние этого фактора на флотационные процессы отмечено многими исследователями^(1,3), но не изучено количественно.

Опыты проводились в условиях постоянства возраста суспензии и пузырька. Каждая точка на графике представляет среднее из 10—15 близких к своим значениям измерений, проводившихся в разных точках слоя частиц.

* Авторы конструкции В. И. Лучков, М. А. Эйгелес, В. П. Кузнецов и др.

** Циркуляционный термостат конструкции В. П. Кузнецова и Э. Ш. Шафеева.

На рис. 1 и 2 показано влияние температуры среды на время индукции при прилипании различных минералов к пузырьку (в координатах $\lg \tau$ и $1/T$, где τ — время индукции в секундах, T — абсолютная температура).

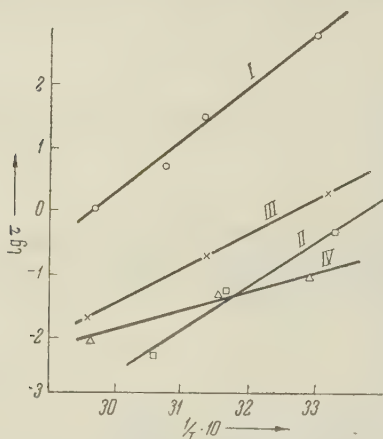


Рис. 1. Влияние температуры среды на время индукции при прилипании минералов 0,175+0,147 мм: I — кальцит, II — апатит, III — барит, IV — галенит

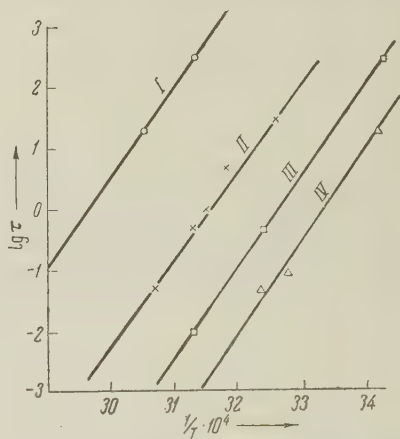


Рис. 2. Влияние температуры среды на время индукции при прилипании частиц кварца разной крупности: I — 0,3+0,25 мм; II — 0,25+0,21 мм; III — 0,21+0,175 мм; IV — 0,175+0,147 мм

Повышение температуры среды на 30—35° резко сокращает время индукции, доводя его для отдельных минералов и размеров частиц до десятых и сотых долей секунды. Существенно, что, несмотря на резкую зависимость

времени индукции от крупности минеральных частиц, характер этой зависимости от температуры среды для частиц разной крупности один и тот же — прямые ($\lg \tau$, $1/T$) параллельны.

Было исследовано также влияние температуры среды на время индукции в присутствии собирателей, которые весьма резко сокращают время индукции при прилипании (1). Совместное влияние собирателя и повышения температуры среды отличается некоторыми особенностями (рис. 3). Чем выше концентрация собирателя в растворе и, следовательно, чем больше его на гранях (сорбированное количество меньше монослоя), тем меньшее влияние оказывает повышение температуры среды на время индукции.

Экспериментальная зависимость времени индукции от температуры среды может быть представлена уравнением

$$\lg \tau = A/T + B, \quad (1)$$

где A и B — постоянные величины.

При трактовке выявленной зависимости времени индукции от температуры среды и концентрации собирателя мы исходим из современных представлений о процессе прилипания, развитых на основе работ А. Н. Фрумкина и Б. В. Дерягина (4, 5).

Повышение температуры среды приводит к некоторому изменению состояния двойного слоя, вязкости воды в граничных слоях, некоторым из-

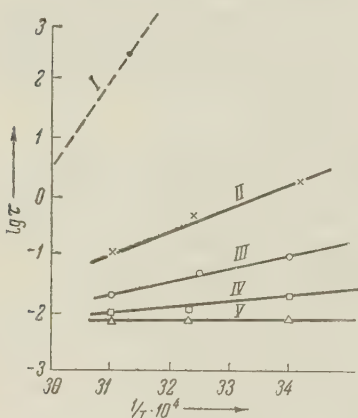


Рис. 3. Влияние температуры среды на время индукции при прилипании кварца, обработанного лауриламином: I — без собирателя; II — лауриламин $0,7 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л; III — то же $1,4 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л; IV — то же $2,1 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л; V — то же $2,8 \cdot 10^{-5}$ г-моль/л

енениям химического состава поверхностных соединений. Однако основным следствием повышения температуры среды является рост теплового движения молекул воды в граничных слоях. Результатом является переход граничных слоев в лабильное состояние, способствующее быстрому их утоньшению и росту сил притяжения.

Можно допустить, что в этой лабилизации смачивающей пленки и заключается ведущий механизм теплового воздействия на время индукции при прилипании минеральных частиц к пузырьку. При таком допущении время индукции при разной температуре среды может рассматриваться как характеристика общей скорости процессов лабилизации граничных слоев и твердой поверхности и на разделе с пузырьком воздуха.

По данным, характеризующим скорость процесса прилипания, можно рассчитать кажущуюся энергию активации, необходимую для перевода граничных слоев в лабильное состояние.

Мы использовали для этого метод, аналогичный методу Я. И. Френкеля для определения зависимости скорости перемещения атомов жидкости от температуры среды (6).

Уравнение (1) можно представить в виде

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{w}{kT}, \quad (2)$$

где $w = 2,3 Ak$ — кажущаяся энергия активации в эргах на молекулу граничного слоя, а τ_0 — постоянная, характеризующая скорость процесса при максимальной лабилизации граничных слоев.

Расчетные данные по уравнению (2) для минералов различной природы и подготовки приведены в табл. 1. Эта величина характеризует суммарную

Т а б л и ц а 1

Кажущаяся энергия активации при прилипании

Минерал	Условия подготовки минерала	Среда	$w \cdot 10^{12}$ эрг на молекулу
Кварц	Сухое измельчение в металлической мельнице	Дистилл. вода	4,75
Кварц	Мокрое измельчение в металлической мельнице и сушка	То же	1,82
Барит	Сухое измельчение в металлической мельнице	То же	1,8
Флюорит	Сухое измельчение в фарфоровой мельнице	То же	0,91
Апатит	Сухое измельчение в металлической мельнице	То же	2,22
Галенит	Сухое измельчение в фарфоровой мельнице (частично окисленный)	То же	0,92
Кварц	Сухое измельчение в металлической мельнице	Лауриламин $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0,77
То же	Сухое измельчение в металлической мельнице	Лауриламин $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0
Апатит	Сухое измельчение в металлической мельнице	Тридецилат натрия $0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л	1,27
То же	Сухое измельчение в металлической мельнице	Тридецилат натрия $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л	0

энергию активации для ряда процессов, одновременно идущих при лабилизации граничных слоев и отмеченных выше.

Введение в суспензию собирателя резко уменьшает кажущуюся энергию активации. При определенных концентрациях собирателя последняя приближается к нулю. Можно допустить, что сорбция собирателя на поверхности минерала приводит к глубокому нарушению строения смачивающей пленки, следствием чего является лабилизация граничных слоев. Соответствующая работа производится при сорбции собирателем.

Кажущаяся энергия активации не может рассматриваться как единственный критерий для оценки процесса прилипания. Она характеризует степень гидрофильности минеральной поверхности и работу, которая должна быть выполнена собирателем при ее гидрофобизации. Время индукции при прилипании остается второй характеристикой процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья

Поступило
19 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Эйгелес, ДАН, **24**, № 4, 342 (1939); М. А. Эйгелес, Теоретические основы флотации несulfидных минералов, М., 1950. ² А. Н. Фрумкин, Усп. химии, **2**, 1, 1 (1933); П. А. Ребиндер, Физико-химия флотационных процессов, М., 1933. ³ В. П. Классен, В. А. Мокроусов, Введение в теорию флотации, М., 1953; С. П. Митрофанов, Селективная флотация, М., 1958; Dobias Bohuslav, Chem. listy, **52**, 1, 1 (1958); И. А. Каковский, Цветн. мет., **12**, 7 (1956). ⁴ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **12**, 4, 337 (1938). ⁵ Б. В. Дерягин, Колл. журн., **16**, 6, 425 (1954); Б. В. Дерягин, Тр. 3-й Всесоюзн. конфер. по коллоидной химии, М., 1956, стр. 226. Б. В. Дерягин, Н. И. Москвитин, М. Ф. Футран, Там же, 1956, стр. 285. ⁶ Я. П. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., 1945.

И. Т. ЖУРАВЛЕВА и Л. Н. РЕПИНА

РОДОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИЛОБИТОВ И АРХЕОЦИАТ
НИЖНЕГО КЕМБРИЯ АЛТАЕ-САЯНСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 1 IV 1959)

За время работы в Алтае-Саянской области авторами был собран большой палеонтологический материал, позволивший проследить в нижнем кембрии ряд последовательно сменяющих друг друга во времени трилобитово-археоциатовых комплексов, соответствующих следующим горизонтам (снизу вверх): камешковскому, базаихскому, санаштыкгольскому, солондовскому и обручевскому. Последовательность этих горизонтов была проверена на многочисленных разрезах нижнего кембрия Восточного Саяна, Кузнецкого Алатау, Западного Саяна и Горной Шории. Задача настоящей статьи — дать по возможности более полную родовую характеристику для каждого горизонта и показать время существования каждого из родов (табл. 1 и 2).

Комплексы родов трилобитов и археоциат
Алданский ярус, первая половина. Остатков археоциат и трилобитов не обнаружено.

Алданский ярус, вторая половина. Достоверные остатки археоциат и трилобитов (кроме самых верхов его) до сих пор не известны. Есть указания⁽¹⁾ на находки археоциат в чингинской свите Западного Саяна, скорее всего относимой к алданскому ярусу, но в ряде мест эти находки не подтверждены.

В Восточном Саяне к алданскому ярусу, возможно, могут быть отнесены археоциаты р. Бирюсы. Для этого времени характерны следующие роды археоциат (*Archaeolynthus*, *Loculicyathus*, *Ajacycyathus*, *Coscincyathus*, *Dictyocyathus*).

Трилобиты до сих пор не известны.

Ленский ярус. Комплекс камешковского горизонта. Выделен впервые в Восточном Саяне^(2, 8). Археоциаты этого комплекса известны в Восточном Саяне, на Алтае, Кузнецком Алатау, Западном Саяне. Трилобиты встречены в Восточном Саяне, отдельные роды в Туве и на Алтае. Для археоциат характерны *Archaeolynthus*, *Uralocyathus*, *Archaeofungia*, *Loculicyathus*, *Ajacycyathus*, *Cyclocyathella*, *Taylorcyathus*, *Ethmophyllum*, *Tunulocyathus*, *Nochoroicyathus*, *Coscincyathus*, *Dictyocyathus* *Kameschkovia*. Для трилобитов характерны *Saianaspis*, *Bonnina*, *Palaeolenus*, *Poliellaspis*, *Poliellina*, *Alacephalus*, *Tumulina*, *Kootenia*, *Kameschkoviella*, *Pianaspis*, *Bergeroniaspis*, *Bullaglabellaspis*. Камешковский комплекс археоциат наиболее отчетливо сопоставляется с комплексом атдабанского горизонта алданского яруса Сибирской платформы. Комплекс трилобитов общих форм с формами верхов алданского яруса Сибирской платформы не содержит. Поэтому в настоящее время возраст камешковского горизонта может быть определен в пределах верхов алданского — низов ленского яруса.

Комплекс базаихского горизонта. Выделен в Восточном Саяне⁽⁶⁾. Археоциаты этого комплекса имеют очень широкое распро-

странение и известны на Алтае, Салаире, в Горной Шории, Кузнецком Алатау, Восточном и Западном Саянах и Туве. Трилобиты встречены в Кузнецком Алатау и Горной Шории.

Базаихскому горизонту соответствует комплекс археоциат терсинско-уральского горизонта (7), 1-го торгошинского горизонта (3), гавриловского горизонта (3, 9), чесноковского горизонта (5), верхнекамешковского горизонта (9). Археоциаты: *Archeolynthus*, *Rhabdocyathella*, *Dokidocyathus*, *Uralocyathus*, *Archeaofungia*, *Loculicyathus*, *Ajacycyathus*, *Orbicyathus*, *Urcyathus*, *Leptosocyathus*, *Cyclocyathella*, *Taylorcyathus*, *Tersicyathus*, *Gordonicyathus*, *Ethmophyllum*, *Tumulocyathus*, *Russocyathus*, *Kijacyathus*, *Vologdinociathus*, *Nochoroicyathus*, *Thalamocyathus*, *Formosocyathus*, *Carinocyathus*, *Clathricoscinus*, *Coscincyathus*, *Tuvacyathus*, *Salairocyathus*, *Coscincyathella*, *Tannuolacyathus*, *Alataucyathus*, *Rizacyathus*, *Racatocyathus*, *Dictyocyathus*, *Protopharetra*, *Araneocyathus*, *Bicyathus*, *Tabulacyathus*, *Syringocnema*, *Kameschkovia*, *Poletaevaeyathus*, *Szeczyathus*, *Lucyathus*. Трилобиты *Elganellus*, *Kijanella*, *Resimopsis*, *Paraerbia*, *Mundocephalina*.

Для точного сопоставления базаихского комплекса с комплексами Сибирской платформы палеонтологических данных пока недостаточно. По стратиграфическому положению базаихский горизонт скорее всего отвечает верхам синского — низам толбочанского горизонтов ленского яруса.

Комплекс санаштыкгольского горизонта. Выделен в Западном Саяне (3). Археоциаты и трилобиты этого комплекса распространены очень широко и известны на Алтае, в Горной Шории, Кузнецком Алатау, Западном и Восточном Саянах и Туве.

Археоциаты *Archeolynthus*, *Rabdocyathella*, *Uralocyathus*, *Archeaofungia*, *Loculicyathus*, *Ajacycyathus*, *Orbicyathus*, *Urcyathus*, *Leptosocyathus*, *Taylorcyathus*, *Tersicyathus*, *Gordonicyathus*, *Ethmophyllum*, *Metethmophyllum*, *Tumulocyathus*, *Vologdininocyathus*, *Annulocyathus*, *Annulofungia*, *Tercyathus*, *Clathricyathus*, *Ladaeyathus*, *Erbocyathus*, *Siringocyathus*, *Sajanocyathus*, *Nochoroicyathus*, *Thalamocyathus*, *Formosocyathus*, *Carinocyathus*, *Piamaeyathus*, *Clathricoscinus*, *Coscincyathus*, *Asterocyathus*, *Alatancyathus*, *Aptocyathus*, *Dictyocyathus*, *Archeocyathus*, *Protopharetra*, *Taeniaeyathellus*, *Araneocyathus*, *Bicyathus*, *Tabulacyathus*, *Syringocnema*, *Kameschkovia*, *Poletaevaeyathus*, *Szeczyathus*, *Lucyathus*.

Трилобиты: *Rondocephalus*, *Laticephalus*, *Schivelicus*, *Paleofossus*, *Alataja*, *Erbiopsidella*, *Erbiopsis*, *Sanashtyegolia*, *Granularia*, *Tuvanella*, *Binodaspis*, *Inouyina*, *Kootenia*, *Bonnina*, *Poliellina*, *Poliellaspis*, *Lermontoviella*, *Chondragraulina* и др.

Возраст горизонта по комплексу археоциат и трилобитов и положению в разрезах устанавливается как середина ленского яруса (верхи толбочанского — олекминский горизонт).

Однако ряд авторов (10-13) помещают санаштыкгольский горизонт в средний кембрий, стратиграфически выше обручевского, что противоречит фактическому материалу (6).

Комплекс солонцовского горизонта. Выделен в Кузнецком Алатау (6). Археоциаты этого комплекса известны на Алтае, в Горной Шории, Кузнецкому Алатау, Западном и Восточном Саянах. Трилобиты на Алтае, в Горной Шории, Кузнецком Алатау и единичные находки в Западном и Восточном Саянах. Для комплекса археоциат характерны следующие роды: *Ethmophyllum*, *Vologdinocyathus*, *Erbocyathus*, *Syringocyathus*, *Tegerocyathus*, *Thalamocyathus*, *Archeocyathus*, *Claruscyathus*; для комплекса трилобитов — *Onchocefalus*, *Laminurus*, *Solontzella*, *Amecephalina*, *Pagetina*, *Proerbia*, *Erbia*, *Kootenia*.

Возраст горизонта по комплексу археоциат и трилобитов устанавливается как кетемский горизонт ленского яруса.

Комплекс обручевского горизонта. Выделен в Кузнецком Алатау (1). Первоначально имел название полициатовый, но

позднее был переименован в честь академика В. А. Обручева (⁷, ⁸). Археоциаты и трилобиты этого комплекса известны на Алтае, Восточном Саяне, Кузнецком Алатау. Для археоциат характерны *Ethmophyllum*, *Vologdino-yathus*, *Erbocyathus*, *Tegerocyathus*, *Archaeocyathus* и *Claruscyathus*; для трилобитов — *Edelsteinaspis*, *Bonnina*, *Kooteniella*, *Kootenia*, *Proerbia*, *Erbia*, *Chondragraulos*, *Antagmellus*, *Pumilina*, *Granularia*.

Возраст горизонта по комплексу археоциат и трилобитов устанавливается как самые верхи ленского яруса (еланский горизонт). Некоторые исследователи относят обручевский горизонт к низам среднего кембрия (⁴) или рассматривают его как переходный от нижнего к среднему кембрию (⁹, ¹²).

Выше следует комплекс трилобитов среднего кембрия, совместно с которыми археоциаты до сих пор не встречены.

Геологический институт
Академии наук СССР

Поступило
29 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Вологдин, Ежегодн. Русск. палеонт. общ., 7, 25 (1928). ² А. Г. Вологдин, Археоциаты Сибири, в. 1 (1931). ³ А. Г. Вологдин, Атлас руковод. форм ископ. фаун СССР, кембрий, 1940. ⁴ А. Г. Вологдин, ДАН, 111, № 1 (1956). ⁵ И. Т. Журавлева, Тр. Палеонт. инст., 56, 5 (1955). ⁶ И. Т. Журавлева, Т. Н. Репина, В. В. Хоментовский, Бюлл. МОИП, 34, № 2 (1959). ⁷ П. С. Краснопеева, Матер. по геол. Красн. края, № 3 (1937). ⁸ П. С. Краснопеева, Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр., № 6 (1947). ⁹ П. С. Краснопеева, Матер. Зап.-Сиб. геол. упр., 61 (1958). ¹⁰ А. Г. Сивов, Изв. Томск. политехнич. инст., 74, в. 2 (1953). ¹¹ А. Г. Сивов, В. Д. Томашпольская, Матер. по геол. Зап. Сибири, в. 2 (1958). ¹² Н. П. Суворова, Тр. Палеонтол. инст., 61 (1956). ¹³ А. Г. Вологдин, Acta paleontol. Sinica, 5, № 2 (1957).

Г. П. ТАМРАЗЯН

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОН ГАЗО-
И НЕФТЕНАКОПЛЕНИЯ НА АПШЕРОНСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ
И В ПРИЛЕГАЮЩИХ РАЙОНАХ И ОБ ИХ СВЯЗИ
С ГЕОСТРУКТУРНЫМ РАЗВИТИЕМ ВМЕЩАЮЩИХ РЕГИОНОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 VII 1959)

Детальное рассмотрение распределения нефтяных и газовых месторождений Азербайджана позволило выявить интересную и важную особенность, связанную ⁽²⁾ с геотектоническим развитием нефтегазоносной области. Было показано, что наиболее важные нефтяные и газовые месторождения Азербайджана приурочиваются к Аджикабул-Мардакянскому глубинному разрыву, который проходит с юго-запада на северо-восток через Нижне-Куринскую низменность, Кобыстан, Апшеронский полуостров и Апшеронский архипелаг; к Аджикабул-Мардакянскому глубинному разрыву, являющемуся ископаемым, приурочена наиболее мощная грязевулканическая зона ⁽²⁾. Известно также, что, по данным на 1957 г., нефтяные месторождения, расположенные вдоль Аджикабул-Мардакянского глубинного разрыва, дали 96,7% всей нефти, добытой в течение столетия в Азербайджане ⁽²⁾.

Полученный в последнее время фактический материал (данные глубоких скважин) позволяет конкретно решить вопрос о распределении также и газовых месторождений Восточного Азербайджана и выявить взаимоотношения зон газо- и нефтенакопления, т. е. установить закономерности в распределении нефтяных и газовых месторождений, — возможно, имеющие значение и для других областей.

В тектоническом строении и истории развития Апшеронского полуострова и непосредственно прилегающих территорий выявляются две важнейшие особенности. Об одной из них (наличие Аджикабул-Мардакянского глубинного разрыва) упоминалось выше, и она рассматривалась ранее ^(1,2). Другой особенностью является наличие Южно-Апшеронского уступа, прослеживающегося на протяжении более 75 км и проходящего у южного побережья Апшеронского полуострова примерно в восток-северо-восточном направлении. Южно-Апшеронский уступ выявлен нами на основе анализа изменения истинных мощностей свит, показавшего, что на фоне общего регионального возрастания мощностей плиоценовых и антропогеновых свит к югу у южного побережья Апшеронского полуострова происходит резкое возрастание мощностей; достигающие южного побережья полуострова антиклинальные складки осложняются древним и современным уступом, мощности почти всех свит продуктивной толщи здесь резко возрастают (на протяжении всего 1,5—2 км градиент изменения мощности свит возрастает в несколько раз для всех складок), тогда как далее к югу наблюдается лишь обычное региональное для всей Апшеронской области изменение (возрастание) мощностей.

При пересечении Южно-Апшеронского уступа здесь на очень малом расстоянии (1,4—1,6 км) мощность одной только продуктивной толщи возрастает на 400—500 м в Калининской складке (у сел. Туркяны), на 300—

400 м в Карачухур-Зыхской складке (южнее оз. Зых), на 500—700 м и более в Бибиэйбатской складке, на 400—500 м и более в Карадагской складке*.

Кроме общего регионального погружения к югу всей структуры Апшеронского полуострова, у уступа происходило дополнительное опускание (вероятно, вдоль глубокого разрыва), которое сопровождалось компенсированным накоплением терригенных осадков. Почти непрерывно образующиеся вдоль Южно-Апшеронского уступа провалы в рельефе могли особенно легко сгнелироваться при формировании сравнительно быстро образующихся отложений (например, прибрежно-континентальных толщ).

Южно-Апшеронский уступ, в основе которого находится глубокий разрыв (в подстилающих продуктивную толщу миоцен-палеогеновых и мезозойских отложениях) и флексуобразное изгибание плиоценовых и постплиоценовых толщ (местами с зафиксированными разрывами и в них), при непрерывно возобновляющихся подвижках вдоль этого разрыва в течение по меньшей мере плиоцена и постплиоцена и ранее, является крупным тектоническим элементом строения северного борта Южно-Каспийской впадины, непрерывно проявляющимся в течение известной нам истории этой впадины.

Эти две важнейшие особенности тектонического строения Апшеронского полуострова и прилегающих районов (Аджакабул-Мардакянский глубинный разрыв и Южно-Апшеронский структурный уступ) и история их развития создали тектонические условия формирования нефтяных и газовых залежей.

Как отмечено ранее (2), важнейшие нефтяные месторождения Азербайджана приурочены к зоне Аджакабул-Мардакянского глубинного разрыва. Этот глубинный разрыв, кроме всего прочего, явился также мощным экраном на пути миграции нефти и газа вверх по региональному подъему структур Апшеронской области и прилегающих районов. Однако значительный разрыв расположенных здесь антиклинальных складок и процессы перетока газа и нефти от складки к складке привели к значительной дегазации этой зоны и, соответственно, к разрушению расположенных здесь былых огромных залежей газа, тогда как нефтяные залежи здесь сохранились, образуя ныне известные нефтяные месторождения со сравнительно незначительным содержанием газа.

Южно-Апшеронский уступ играл роль экрана (тектоно-стратиграфо-литологического) уже в основном в закрытых складках, и южнее него, в непосредственной близости, располагаются важнейшие известные газовые и газо-

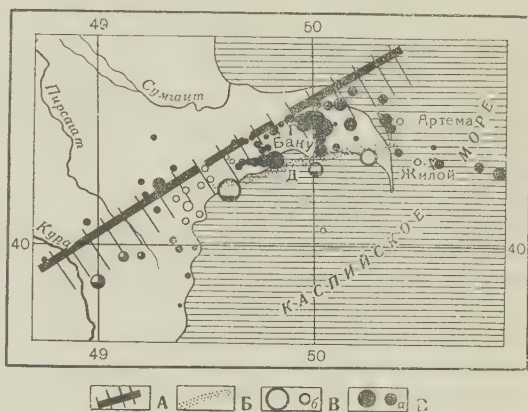


Рис. 1. Карта распределения важнейших нефтяных и газовых месторождений Апшеронского полуострова и прилегающих районов. А — Аджакабул-Мардакянский глубинный разрыв и прилегающая к нему зона нефтегазоаккумуляции; Б — Южно-Апшеронский структурный уступ; В — месторождения нефтяные (а) и газовые или газоконденсатные (б); Г — зона преимущественного нефтенакпления; Д — зона преимущественного газоаккумуляции

* В Карадагской складке (с ее всеобщего значения ресурсами газа), разбитой крупным разрывом в широтном направлении на две части (амплитуда разрыва увеличивается в глубину), на северном структурно значительно приподнятом крыле, по данным скважины № 205, отсутствуют низы балаханской свиты, свита «перерыва» и весь нижний отдел продуктивной толщи, а также понт, т. е. здесь нет присутствующего на южном крыле комплекса отложений общей мощностью свыше 800—1000 м.

конденсатные месторождения Азербайджана (Карадагское, Зыринское, «Песчаный — море»). Вдоль него несомненно располагаются и другие газовые площади*.

Вблизи Карадага и Прикарадагской зоны Южно-Апшеронский уступ сближается с Аджикабул-Мардакянским глубинным разрывом, в соответствии с чем здесь создаются особенно благоприятные условия для концентрации газовых скоплений. В этом направлении располагаются газовые залежи месторождений Калмас, Кюровдаг, Кянисадаг, Миагчик, Тоурогай и др.

Из сказанного выше вытекает, что известные нефтяные залежи Апшеронского полуострова сконцентрированы вдоль Аджикабул-Мардакянского глубинного разрыва (между ним и Южно-Апшеронским уступом), тогда как важнейшие газовые залежи располагаются южнее Южно-Апшеронского уступа (следовательно, можно говорить о преимущественно нефтеносной и преимущественно газоносной зонах). В пределах газоносной зоны мощные газовые залежи будут тяготеть к Южно-Апшеронскому уступу и, вместе с тем, южнее, где проходит уже другая нефтегазоносная зона — зона выявленного нами Бакинского глубинного вала⁽²⁾.

Следует отметить, что в пределах Апшеронского полуострова нефтяные залежи различных свит (Апшеронский и Акчагыльский ярусы, продуктивная толща, диатомовая свита, чокракские отложения, майкопская свита) приурочены прежде всего к зоне Аджикабул-Мардакянского глубинного разрыва (при этом со стратиграфической глубиной приуроченность известных нефтяных залежей к зоне разрыва возрастает).

Это положение совместно с длительностью развития Аджикабул-Мардакянского глубинного разрыва позволяет уверенно считать, что нефтяные и газовые залежи, несомненно, имеются вблизи этой зоны и в подстилающих отложениях мезозоя**; их можно обнаружить по расположению в них проницаемых отложений (прибрежно-континентальные, прибрежно-морские, трещиноватые породы и т. д.). Роль Южно-Апшеронского уступа в этом отношении слабая, хотя и продолжает быть значительной для более высоких структурных этажей.

Поступило
10 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. П. Тамразян, ДАН, 118, № 4, 809 (1958). ² Г. П. Тамразян, ДАН, 124, № 6, 1292 (1959). ³ Л. К. Татевосян, Автореф. канд. диссертации, М., 1958.

* С этой точки зрения приобретает интерес южное погружение Бибиэбатской складки, которая южнее разрыва может содержать богатые газовые (и не только газовые) скопления.

** По данным гравиметрии, примерно вдоль Аджикабул-Мардакянского глубинного разрыва отмечается характерное уступообразное погружение с 8 до 12 км верхов мезозойских отложений, и гравитационное поле здесь характеризуется выдержанностью направлений изолиний с северо-востока на юго-запад и высокими горизонтальными градиентами аномалий силы тяжести⁽³⁾. По более глубоко залегающим толщам пока отсутствуют фактические данные, хотя уступ, несомненно, уходит вглубь, в более древние образования.

М. А. СЕНКЕВИЧ

НАХОДКА ПРИМИТИВНОГО ПЛАУНОВОГО В СИЛУРЕ
КАЗАХСТАНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 13 VII 1959)

В 1957 г. в Северо-Восточном Прибалхашье, при проведении детальных стратиграфо-палеонтологических работ по уточнению границы между силуром и девоном, Л. И. Каплун и Т. Б. Рукавишниковой в отложениях силура наряду с фауной были встречены обильные растительные остатки.

По данным исследователей ⁽¹⁾, отложения силура в этом регионе преимущественно осадочные, в нижней части состоят из зеленых и бордовых тонкозернистых песчаников и алевролитов, в верхней части — из зеленоцветных полимиктовых песчаников, туфопесчаников, тонкослойистых алевролитов с редкими маломощными прослоями алевролитовых и пепловых туфов с линзами известняков и известковистых песчаников. Общая мощность силурийских отложений колеблется от 1500 до 2000 м. Возраст отложений на основании брахиопод, криноидей, кораллов и трилобитов определяется как лудловский ярус.

Описываемое растение *Tastaephyton bulakus* Senkevitsch gen. et sp. n., относящееся к примитивным плауновым, было найдено в 300 м северо-западнее колодца Тастыбулак, откуда и взято наименование для нового рода и вида. Разрез на этом участке в нижней части представлен переслаиванием разнозернистых полимиктовых песчаников серой, зеленовато-желтой окраски, содержащих многочисленные растительные остатки: *Zosterophyllum* sp., тонкобороздчатые отпечатки побегов, относящиеся к типу *Psilopsida*, *Tastaephyton bulakus* Senkevitsch gen. et sp. n., и неопределимые остатки члеников криноидей.

Выше залегают серо-зеленые и зеленые туффиты с обильной и разнообразной фауной брахиопод, трилобитов и пелелиод: *Isorthis* cf. *szajnochai* Kozl., *Bilobites bilobus* (L.), *Anastrophia* aff. *internascens* Hall., *Stropheodonta corrugata* (Conr.) subsp. *pseudofascicula* Ruk. subsp. n., *Leptostrophia carinata* Boris., *L. tasta* Ruk. nom. mns., *Eospirifer togatus* (Barr.), *Delthyris inflectens* var. *submissa* (Barr.), *Howellella* sp., *Dalmanites elegans* Max. nom. mns., *Cheirurus quenstedti orientalis* Max. Общая мощность разреза 370 м.

В вышележащих мелкозернистых зеленых и серо-зеленых песчаниках мощностью 40 м наблюдается смена комплекса фауны; здесь встречены *Isorthis perelegans* (Hall), *Leptostrophia rotunda* Bubl., *Howellella mercuri* Gos., на основании которого проводится граница между силуром (лудловский ярус) и девоном (жединский ярус).

Как видно из приведенного разреза, *Tastaephyton bulakus* Senkevitsch gen. et sp. n. встречен стратиграфически ниже горизонта с фауной лудловского возраста. Таким образом, силурийский возраст растения не подлежит сомнению.

Тип LYCOPSIDA

Сем. DREPANOPHYCACEAE ТАКНТАЈАН, 1956

О п и с а н и е. Примитивные ликоподы, представляющие собой невысокие растения с прямым или слегка изогнутым стеблем с дихотомическим, реже боковым разветвлением. Побеги густо покрыты тонкими выростами —

филлоидами. Филлоиды шипообразного очертания менее густо покрывают побеги, они прямые или серповидно изогнутые, расположены по нечетко выраженным спиралям. После опадения или обламывания филлоидов на поверхности побегов остаются бугорки, вздутия или морщины, образующие неровный зубчатый край побегов. Из стебля в филлоид проходит узкий проводящий пучок, доходящий до основания филлоида, а у некоторых достигающий верхушки филлоида. Спорангии — на стеблях между филлоидами *.

В о з р а с т и р а с п р о с т р а н е н и е. Средний кембрий Восточной Сибири; силур — средний девон, встречается повсеместно.

С о с т а в с е м е й с т в а.

1. *Drepanophycus* Goeppert, 1952
2. *Baragwanathia* Lang, 1935
3. *Gilboaphyton* Arnold, 1937
4. *Aldanophyton* Kryschtofovich, 1953
5. *Tastaephyton* Senkevitsch gen. n.

Р о д *Tastaephyton* Senkevitsch gen. n.

Т и п и ч н ы й в и д — *Tastaephyton bulakus* Senkevitsch sp. n. Северо-Восточное Прибалхашье, колодец Тастыбулак, верхний силур (лудлов). Южно-Казахстанское геологическое управление, эталонная коллекция обр. № 72156.

Д и а г н о з. Травянистые растения, известны только отпечатки побегов до 1 см ширины. Стебли прямые или слегка изогнутые, густо покрыты тонкими (нитевидными) шипообразными филлоидами, короткими (до 0,25 см), серповидно изогнутыми. После опадения или обламывания филлоидов на поверхности стеблей остаются узкие продолговатые выпуклости (бугорки), напоминающие короткие морщины. Филлоиды расположены чаще беспорядочно, реже наблюдается расположение их по нечетким пологим спиралям. Спорангии неизвестны.

С р а в н е н и е. Новый род *Tastaephyton* несколько сходен довольно широкими стеблями, густо покрытыми филлоидами, после опадения которых на поверхности побегов остаются выпуклости (бугорки), с некоторыми родами примитивных плауновых — таких, как *Aldanophyton* Kryschtofovich⁽²⁾ *Baragwanathia* Lang^(2,4) и *Drepanophycus* Goeppert⁽³⁾ (см. табл. 1). Но для рода *Tastaephyton* характерны тонкие нитевидные шипообразные филлоиды, серповидно изогнутые, короткие (до 0,25 см), напоминающие шипы псилофитов, после опадения или обламывания которых на поверхности растения остаются невысокие узкие выпуклости наподобие морщин, тогда как для *Aldanophyton* характерны тонкие нежные филлоиды до 0,9 см длиной, после опадения которых на поверхности растения остаются выпуклости более высокие, чем у *Tastaephyton*, продолговато-овальные, напоминающие бугорки. Для *Baragwanathia* также характерны длинные прямые щетиновидные филлоиды, скорее напоминающие филлоиды *Aldanophyton*, а не рассматриваемого рода.

У рода *Drepanophycus* филлоиды тоже шипообразного очертания, серповидно изогнутые, но для них характерна большая длина и ширина, особенно у основания, наличие проводящего пучка, идущего из стебля в филлоид, расположение филлоидов по нечетко выраженным спиралям, тогда как у нашего рода они расположены большей частью беспорядочно. Наличие у *Tastaephyton* тонких нитевидных филлоидов позволяет предполагать, что сосудистый пучок не продолжался в филлоид.

Кроме того, для *Baragwanathia* и *Drepanophycus* характерны спорангии, которые у нашего растения не обнаружены. Незнание органов размножения при отсутствии достаточного сходства вегетативных частей растений также не позволяет отнести род *Tastaephyton* к вышеуказанным родам.

* Описание сделано на основании литературных данных и каменного материала, имевшегося в распоряжении автора.

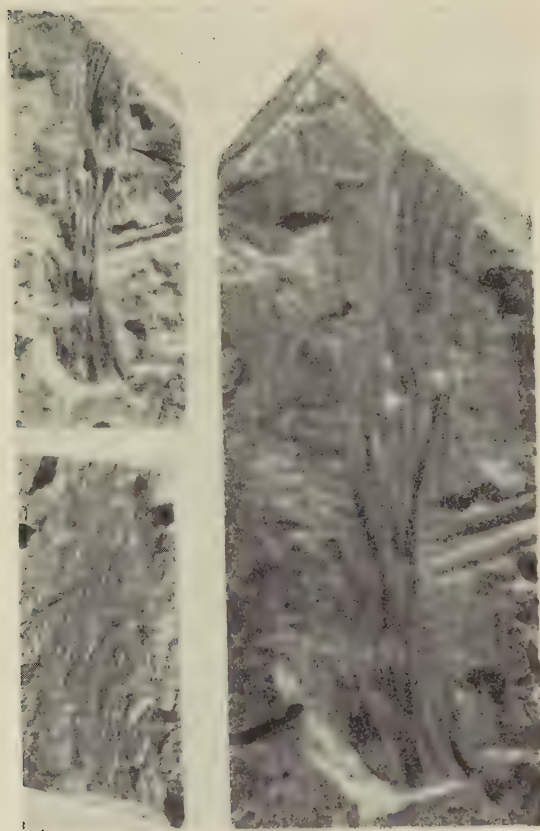


Рис. 1. *Tastaephyton bulakus* Senkevitsch gen. et sp. n. Слева сверху — часть стебля с филлоном (отмечен стрелкой) с хорошо заметной морщинистостью побега; отпечаток; нат. вел.; справа — то же 2х; слева внизу — часть стебля того же растения; *противоотпечаток; нат. вел. Обр. № 72156



Рис. 1. Пыльцевые зерна гибридного нарцисса *Elvira* с трехщелевым (а) и четырехщелевым (б) проростковым отверстием

Характерные признаки различных родов сем. Drepanophycaceae

№№ п. п.	Наименование рода	Ширина фрагмента и характер ветвления	Густота филлоидов и форма их	Характер расположения филлоидов	Форма выростков, рубцов	Проводящий пучок	Спорангии
1	Drepanophycus Gouvert	До 2,8 см, с дихотомическим, реже боковым ветвлением	Густота филлоидов зависит от возраста растения. Филлоиды жесткие, шиловидно изогнутые с широким основанием	По нечетко выраженным спиральям	Овальные	Протягивается из стебля в филлоид	Округлые, помещались в пазухе филлоидов
2	Baragwanathia Lang	До 1,5 см	Густо покрыты филлоидами, прямыми, щетиновидными	Беспорядочно			Помещались в пазухе филлоидов; возможно, частью на самом стебле
3	Gilboaphyton Arnold	До 1,2 см, дихотомически ветвящиеся	Густо покрыты филлоидами, жесткими, кольцевидной формы, изогнутыми в нижней части	По нечетко выраженным спиральям; у старых экземпляров более подчёркнутое расположение по продольным рядам	Круглая	Протягивается из стебля до верхушки филлоидов	
4	Aldanophyton Kryzhtolovich	До 1,3 см	Густо покрыты филлоидами, тонкими, нежными	Равномерно, но без определенного порядка	Продолговатые, овальные	Протягивается до основания филлоидов	
5	Tastaeophyton Senkevitch gen. n.	До 1 см	Густо покрыты филлоидами, шиловидными, тонкими (нитевидными), серповидно изогнутыми	В основном беспорядочно; изредка заметно расположение по нечетко выраженным спиральям	Продолговатая, напоминающая морщины	Протягивается до основания филлоидов	

Примечание. Характерные признаки приведены по данным различных авторов и на основании каменного материала, имеющегося в распоряжении автора. В таблицу также вошли роды, не встречающиеся на территории Казахстана (№№ 2 и 4). Характерные признаки их приведены по А. Н. Криштофовичу (1953, стр. 1378; 1957, стр. 168) и Р. Гундту (1952, стр. 5, 37 и др.).

Все перечисленные различия позволяют отнести встреченное в Северном Прибалхашье растение к новому роду *Tastaephyton*, близко стоящему к примитивным плауновым сем. *Drepanophycaceae*.

Возраст и распространение. Верхний силур (лудлов); Казахстан, Северо-Восточное Прибалхашье.

Состав рода. 1. *Tastaephyton bulakus* Senkevitsch gen. et sp. n. Казахстан, Северо-Восточное Прибалхашье.

Tastaephyton bulakus Senkevitsch gen. et sp. n. Рис. 1.

Диагноз. Тот же, что и диагноз рода.

Голотип. Рис. 1, вверху слева. Происходит из Северо-Восточного Прибалхашья, колодец Тастыбулак, верхний силур (лудловский ярус). Южно-Казахстанское геологическое управление, эталонная коллекция, обр. № 72156.

Характеристика материала. В описываемой коллекции на поверхности серовато-бурых мелкозернистых песчаников лудловского яруса встречены 11 отпечатков и противоотпечатков описываемого вида.

Описание. Наиболее сохранившийся отпечаток побега 4,5 см длины и 0,9 см ширины; при указанной длине не заметно изменения ширины отпечатка. Стебли слегка изогнуты; по-видимому, растение было недостаточно жестким. Поверхность стеблей густо покрыта продолговатыми выпуклостями неодинаковой длины (от 0,25 до 0,4 см) и шириной 0,1 см, напоминающими короткие, узкие морщины. Выпуклости примыкают друг к другу и иногда как бы накладываются друг на друга. Верхний конец выпуклости приподнят над остальной частью в виде сосочковидного возвышения, внутри которого различим точковидный рубчик, по-видимому, соответствующий выходу проводящего пучка из стебля до основания филлоида. Выпуклости расположены, на первый взгляд, беспорядочно, но на одном из отпечатков наблюдается некоторая ориентировка их: концы выпуклостей расположены по нечеткой спирали. В одном ряду насчитывается 6—7 выпуклостей.

Край отпечатка стебля неровный и местами зубчатый в связи с формой выпуклостей и расположением их. На одном из отпечатков в верхней части с правой стороны различим филлоид шипообразный, тонкий, нитевидный, серпообразно изогнутый, 0,35 см длиной и 0,01 см шириной.

Филлоид отходит от сосочковидного возвышения перпендикулярно к стеблю и почти сразу же, дугообразно изогнувшись, поднимается вверх. Филлоид по толщине напоминает шипы псилофитовых, отличаясь от последних серповидным очертанием. При такой толщине филлоида можно предположить, что проводящий пучок доходил только до основания филлоидов. Филлоиды, вероятно, были жесткими, имели большую сопротивляемость, поэтому вдавливались внутрь породы и на отпечатках сосочковидные вздутия оканчиваются углублением, проникающим глубоко в породу. Размеры (в см): длина фрагмента стебля 4,5, ширина 0,9; длина выпуклостей 0,25—0,4, ширина 0,1; длина филлоида 0,35, ширина 0,01.

Сравнение. То же, что и для рода.

Возраст и распространение. Верхний силур, лудловский ярус; Казахстан, Северо-Восточное Прибалхашье.

Местонахождение. Верхний силур, лудловский ярус; Северо-Восточное Прибалхашье, колодец Тастыбулак (сборы Т. Б. Рукавишниковой, 1957 г., обр. № 72156 — 6 экз.; обр. № 7720а — 5 экз.).

Южно-Казахстанское геологическое управление
Министерства геологии и охраны недр КазССР

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. И. Каплун, Т. Б. Рукавишниковой, Изв. АН СССР, сер. геол., № 11 (1958). ² А. Н. Криштофович, ДАН, 91, № 6 (1953). ³ H. R. Goerpert, Fossile Flora des Übergangsgebirges. Nov. Act. Akad. Leop. Carol., 14, Suppl. 92, 1852. ⁴ R. Hundt, Von den ältesten Landpflanzen Akademische Verlagsgesellschaft Geest and Portig, Leipzig, 1952.

М. С. ВИНОГРАДОВА

**СОЕДИНИТЕЛЬНАЯ ТКАНЬ КОЖИ ЭМБРИОНОВ БЕЛЫХ КРЫС
ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ДИСФУНКЦИИ ЩИТОВИДНОЙ
ЖЕЛЕЗЫ МАТЕРИ**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 17 VI 1959)

В настоящее время твердо установлено, что развитие плода и его гистогенез тесно связаны с состоянием материнского организма. Большое значение имеет состояние гормональной системы матери, и, в частности, ее щитовидной железы. Это положение нашло себе подтверждение в работах многих авторов (^{2, 4, 9, 13, 14}). Однако большинство исследований относится к общим вопросам развития плода и не касается влияния дистиреозов на формирование зародышевой соединительной ткани. Между тем, именно соединительная ткань прежде всего реагирует на любые, даже небольшие сдвиги в обмене веществ.

Целью настоящей работы явилось выяснение влияния нарушений функции щитовидной железы матери на гистогенез соединительной ткани плода. Опыт проводился на 18 молодых половозрелых белых крысах, которые ежедневно получали с пищей тиреостидин в дозе 0,05 г. Длительность введения препарата была от 6 до 115 дней. В течение опыта некоторые крысы принесли по 2—3 помета крысят. Всего под наблюдением было 230 новорожденных крысят, 107 из них в течение первых 10 час. после рождения были взяты для гистологического исследования. Для контроля было исследовано 36 крысят от 11 пометов интактных крыс. Изучалась морфология и гистохимия соединительно-тканной основы кожи и подкожной рыхлой соединительной ткани на дорзолатеральной поверхности шеи, на уровне гортани и первых колец трахеи, а также щитовидная железа и печень контрольных и опытных новорожденных и взрослых крыс.

Материал фиксировался в основном в 12% формалине и в абсолютном спирте; заливка проводилась параллельно в парафин и в целлоидин. Помимо обычной гистологической обработки (гематоксилин—эозин, железный гематоксилин Гейденгайна, триоксигематеин Ганзена, азур 2—эозин, методы азано-Уэй, Маллори и Ван-Гизона, импрегнация серебром по Гомори и др.) срезы окрашивались толуидиновым синим, реактивом Хейла и Шифф-периодной кислотой. Проводился обязательный ферментативный контроль с нативной тестикулярной гиалуронидазой или с очищенным стандартным препаратом ее — «лидазой».

Показано (¹), что дерма новорожденных крыс состоит из двух слоев: поверхностного и глубокого; далее идет слой подкожной рыхлой соединительной ткани, часто разделяющийся мышцей на два отдела — надподмышечный. В поверхностном слое дермы очень много фибробластов, вытянутых параллельно поверхности кожи. Здесь много таким же образом ориентированных тонких преколлагеновых волоконцев, которые в нижних отделах складываются в пучки. Кислых мукополисахаридов сравнительно немного. В глубоком слое клеточных элементов несколько меньше, волоконца образуют очень нежную широкопетлистую сеть. Этот слой содержит наибольшее количество кислых мукополисахаридов. Подкожная

соединительная ткань представлена волнообразными пластинками коллагеновых пучков и содержит весьма умеренные количества кислых мукополисахаридов.

При исследовании кожи опытных новорожденных крыс обнаружено значительное увеличение количества кислых мукополисахаридов во всех слоях кожи. Это выражается как в усилении общего гомогенного прокрашивания основного вещества при окраске по методу Хэйла и толудиновым синим, так и в увеличении количества метакроматических, Хэйл-позитивных гранул. Последнее позволяет предполагать, что в опыте происходит усиление секреторной деятельности фибробластов. Особенного внимания заслуживает слой подкожной соединительной ткани. Именно здесь выявляются наиболее интересные изменения. При длительности опыта не менее 13—15 дней в этом слое обнаруживаются довольно обширные пространства, заполненные кистыми мукополисахаридами, которые при фиксации коагулируют в виде тонких переплетающихся «волоконцев». При этом пучки коллагеновых волокон представляются как бы разволокненными, распавшимися на отдельные фибриллы. Это позволяет высказать предположение, что в опыте имеет место нарушение процессов нормального коллагеногенеза.

Таким образом, в опыте наблюдаются явления мукоидного отека ткани, особенно выраженные в рыхлом подкожном слое. Описанная картина полностью соответствует изменениям, происходящим при общей или локализованной микседеме тиреоидного происхождения (^{5-7, 12, 15}). Это дает основание полагать, что найденные нами изменения свидетельствуют о развитии у опытных крысят микседематозного состояния. Можно думать, что развитие микседемы у плода обусловлено недостаточным поступлением к плоду тиреоидного гормона. Однако по условиям опыта можно было скорее ожидать развития у плода явлений гипертиреоза. Поскольку опытные животные сохраняли способность к оплодотворению и вынашиванию потомства, представлялось целесообразным проверить, действительно ли у матери развивается гипертиреоз. С этой целью, помимо макроскопического исследования органов, было проведено гистологическое изучение щитовидной железы и печени опытных крыс. Известно, что насыщение организма животного тиреоидным гормоном ведет к развитию гипофункции его собственной щитовидной железы и к значительному уменьшению, а порою и полному исчезновению гликогена из печени. Исследование опытных крыс показало, что у них развивается состояние гипофункции их собственной железы. Об этом свидетельствуют большие растянутые фолликулы, переполненные густым, вязким коллоидом, и резко уплощенные фолликулярные клетки. Содержание гликогена в печени резко уменьшено, в некоторых случаях он почти не выявляется. Таким образом, можно полагать, что опытные животные в достаточной мере насыщены тиреоидным гормоном.

Развитие у крысят микседемы обусловлено, по-видимому, тем, что чужеродный гормон через плаценту не проникает (^{8, 10, 11}), а количество собственного гормона оказывается в условиях опыта резко сниженным. Естественно было бы ожидать, что плод ответит компенсаторной гиперфункцией собственной щитовидной железы. Но изучение щитовидной железы опытных крысят выявило явные признаки понижения ее функциональной активности. Железа состоит из крупных, растянутых коллоидом фолликулов с резко уплощенными фолликулярными клетками. У контрольных животных щитовидная железа находится в состоянии высокой физиологической активности: фолликулярный эпителий высокий цилиндрический, апикальные отделы клеток пенистые, полости фолликулов заполнены жидким вакуолизированным коллоидом. В печени опытных крысят количество гликогена, по сравнению с крысятами контрольной группы, резко снижено.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что опытные крысята рождаются с избытком тиреоидного гормона. Но вместе с тем у них же выражены и явления микседемы. Подобное сочетание противоречивых явлений, по нашему мнению, может быть объяснено следующим образом:

а протяжении большей части беременности через плаценту проникает только собственный материнский гормон, а вводимый с пищей чужеродный гормон к плоду не проникает. В результате плод развивается в условиях недостаточности тиреоидного гормона, что и обуславливает его микседематозное состояние. Однако в последние дни беременности проницаемость плаценты, по-видимому, изменяется ⁽³⁾, и чужеродный гормон проникает к плоду, вызывая резкое снижение количества гликогена в печени. Поскольку собственная щитовидная железа начинает окончательно оформляться и функционировать только в самые последние дни беременности, то ее «становление» происходит уже в условиях гипертиреоза, что и обуславливает ее гипофункцию. Но столь короткий срок является недостаточным для того, чтобы полностью снять явления микседемы, хотя, возможно, и происходит при этом некоторое их ослабление.

Изложенные данные позволяют заключить, что состояние гормональной системы матери оказывает значительное влияние на развитие плода и гистогенез его тканей. В частности, экспериментальная дисфункция щитовидной железы, вызванная ежедневным введением с пищей тиреоидина, приводит к выраженным гистохимическим и морфологическим изменениям соединительной ткани плода, у которого развиваются микседематозные явления. Эти гормональные сдвиги сказываются, по-видимому, не только на соединительной ткани, но вызывают поражение всего организма, так как большая часть потомства опытных животных (77,4%) оказывается нежизнеспособной и погибает в первые 2—3 суток после рождения.

Новосибирский
медицинский институт

Поступило
1 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Виноградова, ДАН, 123, № 1 (1958). ² М. Г. Закс, Усп. совр. биол., 9, 2, 230 (1938). ³ М. С. Мицкевич, Желазы внутренней секреции в зародышевом развитии птиц и млекопитающих, М., 1957. ⁴ С. И. Тереза, О морфогенетическом влиянии некоторых химических факторов на индивидуальное развитие организма, диссертация, М., 1940. ⁵ H. Andersen, G. Asboe-Hansen et al., Acta endocrinol., 18, 4, 557 (1955). ⁶ G. Bruns, Math.-Naturwiss. Reihe, 4, 1, 193 (1954). ⁷ R. H. Follis, J. Nat. Cancer Inst., 10, 6, 1370 (1950). ⁸ L. Hirvonen, H. Lybeck, Acta physiol. scand., 36, 1—2, 17 (1956). ⁹ E. Kehrer, Zs. Geburtshilfe und gynäkol., 146, 1, 42 (1956). ¹⁰ H. Lybeck, Acta physiol. scand., 37, 2—3, 215 (1956). ¹¹ H. Lybeck, L. Hirvonen, Ann. med. exp. biol. Fenn., 34, 2, 129 (1956). ¹² R. E. Mancini, J. C. Garberi, F. A. de la Balze, J. Nat. Cancer Inst., 13, № 1, 47 (1952). ¹³ E. Marza, V. Marza, C. R., Soc. Biol., 101 (1929). ¹⁴ Takahashi, Jolia endocrin. Japon., 5, 1929. ¹⁵ E. M. Watson, R. H. Pearce, Ann. N. Y. Acad. Sci., 52, 1004 (1950).

А. Т. ДЮЖИКОВ

О ЕСТЕСТВЕННОЙ ГИБРИДИЗАЦИИ ОСЕТРОВЫХ РЫБ НА ВОЛГЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 25 V 1959)

Естественные гибриды осетровых рыб на Волге нередки ⁽¹⁾. В результате успешных работ Саратовского отделения ВНИОРХ по искусственному получению этих гибридов ⁽²⁾ создались благоприятные условия для определения относительной численности естественных гибридов волжских осетровых рыб. К. Г. Константинов ⁽³⁾ установил, что в отдельные годы на Волге, ниже Сталинграда, среди скатывающихся сеголетков осетровых рыб особи гибридного происхождения составляют до 9%. Наиболее часто встречаются гибриды между осетром и стерлядью и между осетром и севрюгой. Значительная часть гибридных особей приходится на возвратных гибридов, диагностирование которых сопряжено с немалыми трудностями. Сеголетки гибрида осетр \times стерлядь имеют усиленный рост, повышенную интенсивность питания и обнаруживают тенденцию к задержке в реке, в то время как сеголетки осетра быстро скатываются в море ^(3,4). К. Г. Константинов Н. И. Никулюкин и Н. А. Тимофеева ⁽⁴⁾ ставят вопрос о том, что у предполагаемого волжского туводного осетра ⁽⁵⁻⁷⁾, может быть, есть примесь крови стерляди. Широко распространенная среди осетровых внутривидовая гибридизация указанными авторами рассматривается как один из факторов, способствующих повышению жизнеспособности потомства, разнообразию внутривидовых популяций и сохранению этой весьма древней группы.

Для установления числа гибридов среди молодежи старше года нами в 1958 г. на Волге, на участке от Волжской ГЭС до Саратова, изучались уловы 50- и 60-миллиметровых капроновых плавных сетей. Всего, не считая стерляди, было собрано 165 мелких осетровых рыб. Состав пробы был следующим: 126 экземпляров имели «осетровый» внешний вид, 35 рыб определены как гибриды первого поколения между осетром и стерлядью и 4 экземпляра — как гибриды первого поколения между севрюгой и стерлядью.

Провести детальное морфологическое изучение рыб с «осетровым» внешним видом, к которым, несомненно, были отнесены и возвратные гибриды, не представилось возможности, так как их метили и выпускали в реку. Однако у всех рыб измерялась абсолютная длина тела и у большинства просчитывалось число спинных, боковых и брюшных жучек. Далее мы делаем попытку сравнить по этим показателям мелких осетровых рыб с производителями осетра, встреченными в тех же самых уловах.

Основная масса молодежи имеет длину менее 50 см, особи длиной более 70 см встречаются единицами (табл. 1). Такое же уменьшение числа рыб по мере нарастания размеров обнаружено у молодежи осетра на Средней Волге ⁽⁵⁻⁷⁾. Половозрелое стадо образует почти совершенно обособленный размерный ряд. Гибриды, так же как и молодежь «осетра», представлены преимущественно рыбами длиной менее 50 см. Среди более крупных гибридов встречены половозрелые рыбы.

По числу жучек молодежь «осетра» сходна с производителями осетра (табл. 2 и 3). Гибриды имеют значительное отклонение в пределах коле-

Следует заметить, что многолетние наблюдения за состоянием зрелости половых желез рыб, встречаемых в реке, говорят против взгляда А. В. Лукина⁽⁵⁻⁷⁾ о наличии на Волге туводной формы осетра. Появление на Волге зрелых рыб всегда связано с приходом сюда проходного осетра. До прихода нерестового стада проходного осетра на Волге от Саратова до Куйбышева обнаруживаются только покатные и неполовозрелые особи этого вида. Лишь однажды нами была встречена самка осетра с яичниками в самом начале большого роста овоцитов (стадия 2—3). Подрастающим в реке осетрам свойственны крайне

Распределение осетра и гибридов осетровых рыб по размерам летом 1958 г. на Волге выше Саратова

13th 1954

Пределы колебания и средние значения числа жучек

Признаки	Производители осетра	Неполовозрелые «осетры»	Гибриды первого поколения	
			осетр × стерлядь	севрюга × стерлядь
Боковые жучки	30—49 38,38±0,38	31—46 38,74±0,40	(34) 40—59 48,06±0,88	(46)—(52) 49,25
Спинные жучки	10—17 12,95±0,16	10—16 12,86±0,14	11—17 14,16±0,24	(13)—(14) 13,75
Брюшные жучки	7—13 9,78±0,14	7—13 9,94±0,12	9—15 11,78±0,23	(11)—(15) 12,62
Число рыб	77	86	35	4

низкая упитанность и малое количество пищи в кишечнике. Поэтому судьба этих рыб представляется нам в следующем виде.

Низкая кормность коренного русла Волги не обеспечивает подрастающим осетрам условия, необходимые для нормального роста и полового созревания. К этому еще следует прибавить постоянную необходимость преодолевать относительно высокие скорости течения, достигающие в половодье 2 м/сек. С увеличением возраста молодые осетры имеют все более явные признаки «угнетенности», вызванной несоответствием между наличием пищи

Таблица 3

Распределение осетра и его гибридов со стерлядью по числу правых боковых жучек

	Число жучек							Общее число рыб
	30—35	40—45	50—55	60—65				
Половозрелые осетры	7	36	31	3				77
Неполовозрелые «осетры»	17	43	30	4				94
Гибрид осетр × стерлядь	1	—	8	11	10	4	1	35

и ее количеством, необходимым для обеспечения нормального роста рыбы, развития половых желез и восполнения расхода энергии на преодоление речного течения. Поэтому подавляющая часть потомства осетра, в том числе и гибридного происхождения, постепенно скатывается в море, где и достигает половой зрелости ⁽⁸⁾. Наличие гибридов осетра и стерляди констатировано в Северном Каспии ^(1,9), где они ошибочно принимались за «дельтовую» стерлядь. Исключение составляют самцы гибрида осетр × стерлядь, встречающиеся в реке с состоянием половых продуктов на всех стадиях зрелости и участвующие, по-видимому, в размножении исходных родительских видов. Постоянное слияние гибридов осетр × стерлядь с исходными видами не способствует возникновению особей гибридной популяции, как это имеет место, по мнению П. Г. Борисова ⁽¹⁰⁾, на р. Лене.

Наличие среди осетровых рыб в зоне возникающего Сталинградского водохранилища большого количества особей гибридного происхождения будет способствовать, как нам кажется, ожидаемому процессу натурализации осетра в этом водоеме ⁽¹¹⁾. Понижение скорости течения и увеличение кормности коренного русла реки в условиях водохранилища ослабит действие причин, вызывающих скат молоди и отнерестившихся производителей в море, и вызовет увеличение числа созревающих среди задержавшихся в этом водоеме осетровых рыб гибридного происхождения. Сохранение в верхней части водохранилища осетровых нерестилищ ⁽¹²⁾ обеспечит возможность прохождения нереста для осетровых рыб — как созревших на акватории водохранилища, так и пропущенных или пересаженных из нижнего бьефа в верхний бьеф Сталинградского гидроузла. Концентрация на не-

большой нерестовой площади в верхней части водохранилища производителей осетра, стерляди и их гибридов будет способствовать усилению процесса естественной гибридизации осетровых рыб. Поэтому можно ожидать, что постепенно в Сталинградском водохранилище возникнет жилое стадо осетра, имеющего значительную примесь стерляжьей крови.

Саратовское отделение
Всесоюзного научно-исследовательского
института озерного и речного рыбного хозяйства

Поступило
26 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Берг, Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран, М.—Л., 1948.
Н. И. Николюкин, Межвидовая гибридизация рыб, Саратов, 1952. ³ К. Г. Константинов, Тр. Саратовск. отд. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., **2**, 29 (1953). ⁴ К. Г. Константинов, Н. И. Николюкин, И. А. Тимофеева, ДАН, **86**, № 2, 419 (1952). ⁵ А. В. Лукин, Изв. АН СССР, **1** (1937). ⁶ А. В. Лукин, Тр. Общ. естествоисп. при Казанск. гос. унив., **57**, 3—4 (1947). ⁷ Г. В. Аристовская, А. В. Лукин и др., Тр. Татарск. отд. Всесоюзн. научн.-исслед. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., в. 3, 162 (1948). ⁸ О. А. Гримм, Каспийско-волжское рыболовство, СПб., 1896. ⁹ Б. Г. Чаликов, Зоол. журн., **23**, 47 (1944). ¹⁰ П. Г. Борисов, Тр. Якутск. ком. АН СССР, **9**, 112 (1928). ¹¹ П. Л. Пирожников, Научн. технич. бюлл. Всесоюзн. научн.-иссл. инст. озерн. и речн. рыбн. хоз., 1—2, 28 (1956). ¹² А. Т. Дюжиков, Рыбн. хоз., № 10, 4 (1958).

А. М. СИНЮХИН и Л. Г. НАЗАРОВА

О ПЕРЕДАЧЕ РИТМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ПРОТОПЛАЗМЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ НАБЕГАЮЩЕЙ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 3 VII 1959)

Микроскопические исследования позволили установить, что изменения скорости кругового движения протоплазмы клеток *Nitella* могут сопровождать процесс возбуждения (¹⁻⁵). Изменения в движении протоплазмы возникают при действии на клетку самых разнообразных физических и химических факторов, влияющих на их структуру и обмен веществ (⁶).

В зоне действия раздражителей протопласт становится отрицательно заряженным, и электрическая волна распространяется вдоль всей клетки. Изучению электрической волны возбуждения клеток *Nitella* посвящена большая литература (⁷). Однако структурные изменения, которые происходят в этот момент, исследованы крайне слабо (⁸). К тому же в имеющихся данных по изменению скорости движения протоплазмы клеток *Nitella* в ответ на внешние раздражители (^{5, 6}) трудно установить, какими непосредственно причинами эти изменения вызваны: набегающим импульсом возбуждения или физическими и химическими раздражителями, которые вызывают структурные и метаболические изменения в клетках *Nitella*. В самом деле, если опыт проводится на одной клетке, то нет уверенности в том, что структурные изменения не являются сопутствующим или независимым параллельным процессом, идущим одновременно с электрической волной тока действия.

Для выяснения возможности изменений скорости движения протоплазмы в ответ на набегающий импульс возбуждения нами был поставлен опыт с клетками *Nitella* специально выведенного клона. При этом в эксперименты

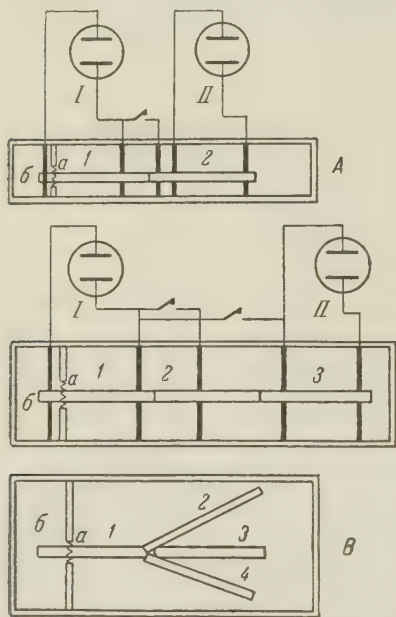


Рис. 1. Схема расположения *Nitella* в экспериментальной камере. А — В — различные типы опытов; а — вазелиновый блок, б — отсек камеры, в который вносился KCl разных концентраций; 1—4 — номера клеток. Показано принципиальное расположение электродов (I, II)

брались не одиночные клетки, а веточки, состоящие из 2—4 верхушечных клеток. В этом сообщении приводятся данные по изменению скорости движения протоплазмы клеток *Nitella* под влиянием KCl разных концентраций. Через 30 мин. после операции *Nitella* помещалась в камеру, в которой один из концов крайней клетки укладывался за вазелиновый барьер (рис. 1, а).

Во время опыта в маленький отсек камеры вносился KCl , и микроскопические наблюдения велись одновременно за всеми клетками. Параллельно наблюдениям производилась регистрация потенциалов токов действия по схеме, указанной на рис. 1. Для определения потенциалов использовался усилитель с преобразованием постоянного тока в переменный⁽⁹⁾. В среднем длина одной клетки равнялась 20—35 мм. *Nitella* находилась в физиологически активном состоянии. Растения брались перед цветением или непосредственно в момент цветения. Температура экспериментальной камеры поддерживалась около 23—24°.

На рис. 2 представлены данные по изменению скорости движения протоплазмы клетки, возбужденной $10^{-5} N KCl$, а также изменения скорости движения протоплазмы у трех сестринских клеток, не подвергавшихся непосредственному влиянию хлористого калия. Как видно из рис. 2, ритмика колебания скорости движения протоплазмы у всех клеток необычайно однозначна. При внесении в камеру KCl у первой клетки (рис. 1 В, 1) движение протоплазмы резко останавливается. После трехминутной остановки оно возобновляется, но через 6 мин. движение снова уменьшается. При первичной остановке, в ответ на непосредственное воздействие KCl , в данном случае не наблюдается остановки движения протоплазмы у сестринских клеток (рис. 1 В, 2—4). Однако при второй фазе изменений движения протоплазмы в первой клетке, во всех других клетках скорость движения или резко уменьшается или полностью прекращается. На 17 мин. движение вновь возобновляется. Однако

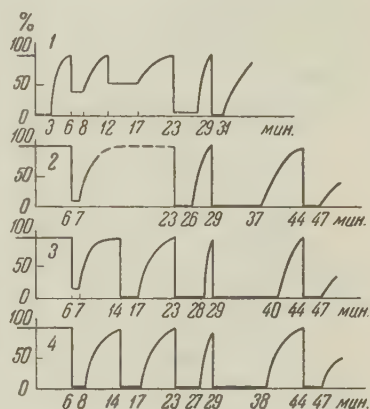


Рис. 2. Ритмические колебания остановок движения протоплазмы у четырех сестринских клеток *Nitella* под влиянием $10^{-5} N KCl$. Опыт ставился по схеме рис. 1 В. Объяснение в тексте

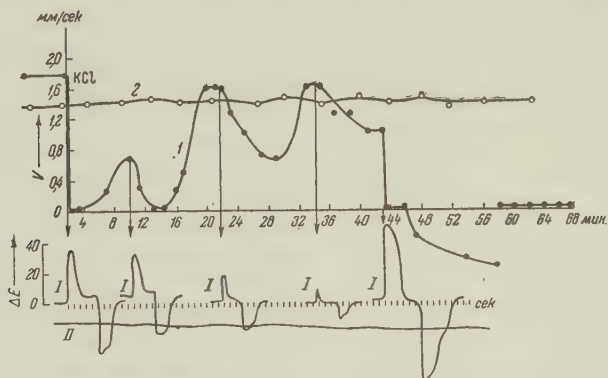


Рис. 3. Изменение скорости движения протоплазмы у двух сестринских клеток *Nitella* под влиянием $10^{-5} N KCl$. Опыт ставился по схеме рис. 1 А. Объяснение в тексте

при последующем, более значительном, изменении скорости движения протоплазмы первой клетки наблюдается мгновенная остановка кругового движения во всех остальных клетках. Эта остановка повторилась на 29 мин.

В опыте, данные которого приведены на рис. 2, при воздействии KCl первичная остановка движения протоплазмы в клетках, расположенных в большом отсеке камеры, не наблюдается. Однако чаще и в этих клетках

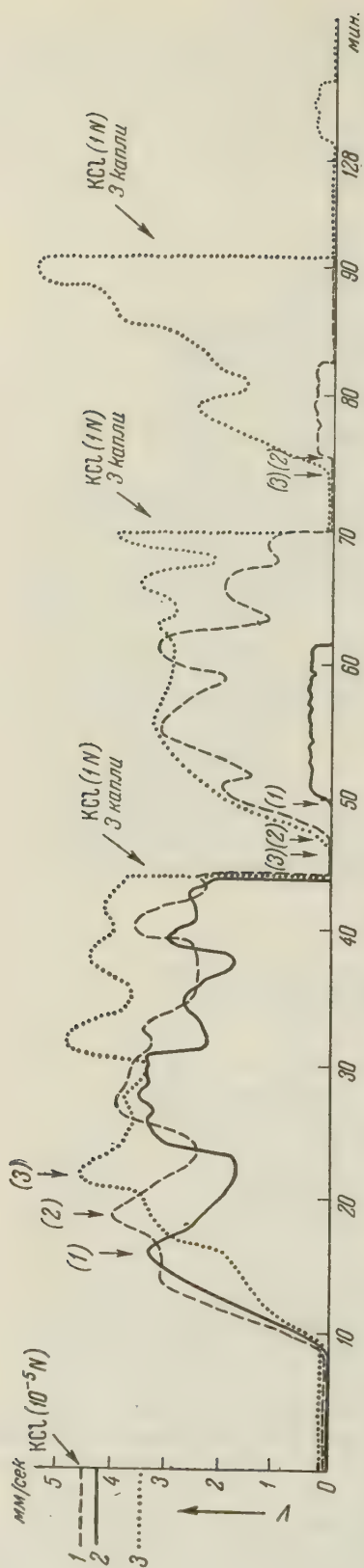


Рис. 4. Ритмические колебания скорости движения протоплазмы у трех сестринских клеток *Nitella* под влиянием 10^{-5} N KCl. Опыт ставился по схеме рис. 1 Б. Объяснение в тексте

отмечается резкое изменение скорости движения протоплазмы. Данные рис. 4 показывают, что в сестринской клетке, даже расположенной через одну промежуточную клетку, первичная остановка движения может также наступить мгновенно. Во всяком случае, визуально невозможно установить ее латентный период. Опыт ставился по схеме рис. 1 Б. В этом опыте, который является типичным для наших экспериментов, непосредственное влияние KCl на сестринские клетки полностью исключалось. За столь малый промежуток времени KCl не мог проникнуть во вторую и третью клетки при помощи диффузионных и других цитофизиологических процессов. Единственно допустимым фактором, вызывающим остановку кругового движения протоплазмы, является бегущая волна возбуждения, которая обнаруживается в этот момент в этих клетках.

При незначительных колебаниях скорости кругового движения протоплазмы в первой клетке, в сестринских клетках движение протоплазмы не изменяется (рис. 3). При этом затухающие колебания скорости движения протоплазмы в первой клетке также сопровождаются затухающим током действия, величина которого не была достаточна, чтобы перескочить в соседнюю клетку. Во всяком случае, в ней ток не был обнаружен. По-видимому, не всякий ток действия вызывает изменения движения протоплазмы в соседней клетке. Очевидно, токи действия с низким потенциалом и их затухающие колебания не в состоянии проникнуть в соседнюю клетку. Одновременно в этих клетках не наблюдается изменения скорости движения протоплазмы. Наблюдавшееся увеличение потенциала тока действия и изменение направления кругового движения протоплазмы, которое имело место перед последней остановкой движения, очевидно, также связаны между собой (рис. 3).

Необходимо отметить, что колебания в движении протоплазмы первой клетки, которые не сопровождаются глубокими остановками, не обязательно протекают синхронно с колебаниями движения остальных клеток (рис. 4). Иногда у далеко расположенных кле-

ок остановки движения протоплазмы длятся меньше, чем у расположенных ближе, а самые длительные остановки наблюдаются у клетки, на которую непосредственно наносился KCl. После возобновления движения протоплазмы первый максимум ее скорости достигается раньше у первой клетки и позже в самых далеко расположенных клетках (рис. 4). В целом распределение токов действия в процессе возбуждения имеет сложный характер и зависит от степени влияния раздражителя на первую клетку.

Остановка или изменение скорости движения протоплазмы, которые сопровождают ток действия, происходят с большой скоростью: она наступает по крайней мере быстрее $1/18$ сек. Изменение скорости протоплазмы неинхронно с началом тока действия. Оно происходит с запозданием на 1,2—сек. Эти данные находятся в соответствии с экспериментами Оже (⁵). Появившаяся остановка или уменьшенная скорость движения остается постоянной в течение некоторого времени, затем начинает медленно возрастать (рис. 2—4).

Согласно литературным данным (⁵), момент остановки протоплазмы, который происходит в восходящую фазу подъема отрицательного потенциала, совпадает с максимумом проницаемости клетки. При нормальных условиях остановка движения наступает на 0,5—1 сек. раньше достижения максимальной величины потенциала тока действия.

В наших исследованиях отмечено, что передача ритмики зависит от температурных условий. В частности, нам ни разу не удалось наблюдать передачу ритмических изменений у *Nitella*, находящейся длительное время при температуре 12—13°.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
1 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. J. V. Osterhout, Biol. Revs, 6, 369 (1931). ² W. J. V. Osterhout, S. E. Hill, J. Gen. Physiol., 18, 499 (1935). ³ W. J. V. Osterhout, Ann. Intern. Med., 7, 396 (1933). ⁴ W. J. V. Osterhout, S. E. Hill, J. Gen. Physiol., 7, 87 (1933). ⁵ D. Auger, L'Activite Protoplasmique des Cellules Végétales, Paris, 1939. ⁶ Л. Гейльбрун, Динамика живой протоплазмы, ИЛ, 1957. ⁷ W. J. V. Osterhout, Studies in Plant Physiology, Praha, 1958, p. 115. ⁸ И. И. Гунар, Изв. Тимирязевск. с.-х. акад. № 2, 3 (1953). ⁹ И. И. Гунар, А. М. Синюхин, Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., в. 41, 3 (1959).

И. Е. ЭЛЬПИНЕР и А. В. СОКОЛЬСКАЯ

О ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЛЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

(Представлено академиком Л. С. Штерн 1 VII 1959)

Процессы окисления, протекающие в водной среде под действием ультразвуковых волн, обусловлены, вероятнее всего, активацией присутствующего кислорода и появлением свободного ОН-радикала — продукта расщепления молекул воды (¹⁻³). Есть основание думать, что активация или ионизация молекул воды и различных газов осуществляется в кавитационных полостях, образующихся в озвучиваемой водной среде. Этим объясняется, что в присутствии воздуха в озвучиваемой воде возникают окислы азота и перекись водорода, а в присутствии H_2 , N_2 , CO или CH_4 — аммиак, синильная кислота и формальдегид (^{4,5}). Более того, выяснилось, что и инертные газы, которыми насыщается вода, активируются в поле ультразвуковых волн и тем самым оказывают влияние на кинетику ультразвуковых химических реакций, протекающих в кавитационной полости. Кроме того, отмечено, что различные инертные газы отличаются между собой в этом отношении. Так, в поле ультразвуковых волн одни вещества (глюкоза, α -кетоглутаровая кислота и др.) преимущественно окисляются в присутствии аргона, а другие (ионы йода, аденин и др.) — в присутствии кислорода (⁶). Гелий, как правило, угнетает все изученные нами окислительные процессы. Это означает, что в присутствии аргона, но не гелия выявляется химическое действие ОН-радикалов, являющихся при данных условиях единственным окисляющим продуктом, возникающим в озвучиваемой воде. Иными словами, открываются новые возможности в изучении элементарных процессов, лежащих в основе явления окисления. Об этом свидетельствует приводимый в настоящем сообщении экспериментальный материал, касающийся процессов окисления ионов железа в поле ультразвуковых волн.

Действию ультразвуковых волн подвергались растворы сернокислого железа (соли Мора) в серной кислоте (0,01N FeSO_4 в 1,1 N H_2SO_4). До озвучивания исследуемые растворы в течение часа насыщались кислородом, аргоном или гелием. Кислород получали путем прокалывания KMnO_4 . Аргон и гелий пропускали через раствор из баллонов; предварительно эти газы очищали от кислорода щелочным раствором пиррогаллола и аммиачным раствором одновалентной хлористой меди.

В нашей работе мы пользовались двумя пьезокварцевыми ультразвуковыми генераторами. Частота первого генератора 380 кгц (интенсивность 4 — 6 вт/см²), частота второго генератора 560 кгц (интенсивность 10 — 12 вт/см²). Во время озвучивания сосуд с изучаемым раствором охлаждался водопроводной водой; температура раствора не превышала 20—30°.

Количество двухвалентного железа определяли потенциометрическим титрованием 0,01 N KMnO_4 , а трехвалентного железа — спектрофотометрическим методом (спектрофотометр СФ-4). Ионы Fe^{3+} обладают максимумом поглощения в ультрафиолетовом диапазоне светового спектра при длине волны в 304—305 м μ . Концентрацию Fe^{3+} определяли по калибровочной

кривой, отражающей зависимость высоты максимума поглощения от содержания названных ионов в растворе (рис. 1).

На рис. 2 приведены результаты определения количества ионов Fe^{2+} , подвергшихся химическому превращению в поле ультразвуковых волн. Здесь также дана концентрация ионов Fe^{3+} , образовавшихся в результате такого воздействия. Как видно, количество исчезнувших ионов Fe^{2+} не соответствует количеству возникших ионов Fe^{3+} , если озвучивание исследуемого раствора производилось в присутствии кислорода. Так, за 120 мин.

облучения ультразвуковыми волнами раствора соли Мора в $1,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (частота 380 кГц, интенсивность $4-6 \text{ Вт/см}^2$) почти полностью исчезают ионы Fe^{2+} (до озвучивания концентрация Fe^{2+} составляла 558 мкг/мл , а после озвучивания 18 мкг/мл). Но наряду с этим, согласно спектрофотометрическим данным, количество образовавшихся ионов Fe^{3+} составляло всего 450 мкг/мл . Легко видеть, что 90 мкг/мл из общего количества исчезнувших ионов не определяются в виде Fe^{3+} . Подобное расхождение результатов определения убыли ионов закиси железа и количества образовавшихся ионов окиси железа мы наблюдали при облучении растворов соли Мора ультразвуковыми волнами большой интенсивности ($10-12 \text{ Вт/см}^2$) и при частоте ультразвуковых колебаний в 560 кГц.

Следует подчеркнуть, что в присутствии гелия убыль озвучиваемых ионов Fe^{2+} почти не определяется, но в присутствии аргона она довольно значительно выражена. Важно отметить, что в случае замены

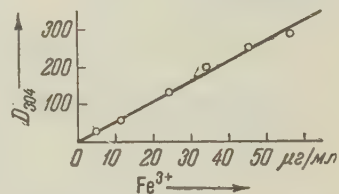


Рис. 1. Калибровочная кривая определения $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на спектрофотометре СФ-4, в кювете толщиной 10 мм (D_{304} — оптическая плотность раствора 3-валентного железа при $\lambda = 304 \text{ мμ}$)

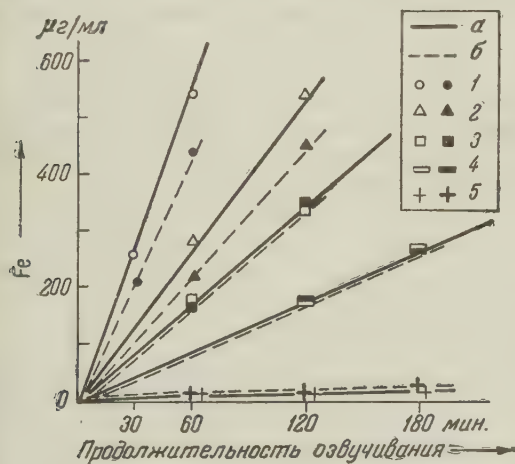


Рис. 2. Действие ультразвуковых волн на раствор $0,01 \text{ N FeSO}_4$ (Соль Мора) в $1,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ в присутствии различных газов. а — убыль Fe^{2+} ; б — образование Fe^{3+} . 1 — кислород, мощность $10-12 \text{ Вт/см}^2$, частота 560 кГц; 2 — кислород, $4-6 \text{ Вт/см}^2$, 380 кГц; 3 — аргон, $10-12 \text{ Вт/см}^2$, 560 кГц; 4 — аргон, $4-6 \text{ Вт/см}^2$, 380 кГц; 5 — гелий, $10-12 \text{ Вт/см}^2$, 560 кГц

кислорода в возникающей в поле ультразвуковых волн химической реакции принимают участие не только ОН-радикалы, но и молекулы кислорода. При этом часть молекул кислорода образует с ионами железа такие соединения, которые не обнаруживаются использованными нами методами определения 2- и 3-валентного железа. Эти соединения, по-видимому, представляют собой сравнительно малоустойчивые перекиси

железа. При более или менее длительном кипячении они подвергаются распаду, что сопровождается увеличением количества ионов Fe^{2+} , определяемых титрованием KMnO_4 . Такое кипячение мало отражается на содержании в озвученном растворе ионов Fe^{3+} .

В заключение укажем, что под действием ультразвуковых волн убыль Fe^{2+} в присутствии кислорода почти в 3 раза больше, чем в присутствии аргона. Это может означать, что в присутствии аргона в реакции окисления Fe^{2+} участвуют ОН-радикалы, а в присутствии кислорода — наряду с ОН-радикалами и молекулярный O_2 , но, по-видимому, не атомарный кислород.

Последнее приводило бы к тому, что выход реакции при химическом превращении Fe^{2+} в присутствии кислорода был бы в 5 раз больше, чем в присутствии аргона, чего экспериментально не наблюдается.

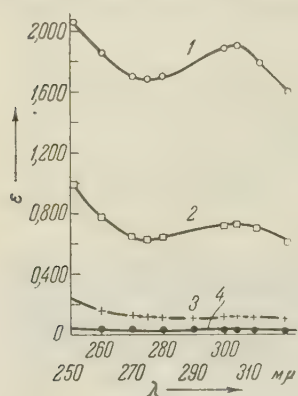


Рис. 3. Спектрофотометрические кривые Fe^{3+} , образующегося в поле ультразвуковых волн в присутствии различных газов. Интенсивность 10—12 Вт/см², частота колебаний 560 кГц. Озвучивание 60 мин. 1 — кислород, 2 — аргон, 3 — гелий, 4 — раствор соли Мора до озвучивания, кислород

Как видно на рис. 2, повышение интенсивности ультразвуковых волн приблизительно в 2 раза вызывает увеличение убыли Fe^{2+} в такое же количество раз, как в присутствии кислорода, так и в присутствии аргона. При этом в присутствии кислорода, вероятно, имеет место образование промежуточных соединений, богатых кислородом.

Следует отметить, что представления о возможном образовании соединений железа, богатых кислородом, развивают М. А. Проскурнин с сотр. (^{7,8}) и др., изучавшие процессы окисления ионов Fe^{2+} под действием ионизирующих излучений.

Приведенный в настоящем сообщении экспериментальный материал может служить доказательством того, что перекисная теория окисления Баха удовлетворительно объясняет и ряд фактов, установленных в ультразвуковой химии.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. O. Grudhomete, P. Grabar, *Chim. phys.*, **47**, 795 (1950). ² И. Е. Эльпинер, *Журн. техн. физ.*, **21**, 1205 (1951). ³ N. Miller, *Trans. Farad. Soc.*, **46**, 546 (1950). ⁴ А. В. Сокольская, И. Е. Эльпинер, *Акуст. журн.*, **3**, 293 (1957); *Акуст. журн.*, **4**, 288 (1958). ⁵ И. Е. Эльпинер, *Акуст. журн.*, **5** (1959). ⁶ И. Е. Эльпинер, А. В. Сокольская, *ДАН*, **123**, №4 (1958). ⁷ М. А. Проскурнин, *Пробл. физ. хим.*, в. 1, 48 (1958). ⁸ В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин, *ЖФХ*, **31**, 673 (1957).

М. С. БАРДИНСКАЯ и В. И. САФОНОВ

ИЗУЧЕНИЕ БИОСИНТЕЗА ЛИГНИНА В ИЗОЛИРОВАННЫХ ТКАНЯХ МОРКОВИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 23 VI 1959)

Процесс одревеснения растительных оболочек, особенно интенсивно протекающий у древесных пород и играющий исключительно важную роль в образовании древесины определенного качества, связан с отложением на полисахаридных мембранах ароматического компонента — лигнина.

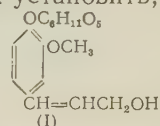
Данные о химической природе лигнина и возможных путях его биосинтеза в растениях, полученные рядом исследователей, позволили установить, что одним из основных его предшественников является глюкозид кониферин (I).

Особенно большое значение для выяснения биосинтеза лигнина имели работы Фрейденберга (1) и Кратцля (2) с применением кониферина C^{14} позволившие проследить отдельные этапы этого процесса.

Вместе с тем, ферментные системы, участвующие как в биосинтезе предшественников лигнина, и в частности кониферина, так и в его последующих превращениях до лигнина, еще окончательно не выяснены и требуют дальнейшего изучения.

В последние годы для выяснения отдельных процессов, протекающих в растительном организме, используются изолированные органы и ткани (3-6). Применение метода культуры тканей и органов позволяет учитывать при этом действие тех или иных продуктов обмена, вносимых в питательную среду, на рост и процессы биосинтеза, идущие в данных тканях и органах. Вацек, Хертель и Мералла (7) изучали процесс лигнификации при росте тканей *in vitro*. Было установлено, что отложение в клеточных стенках лигнина усиливается при внесении в питательную среду кониферина. В дальнейших исследованиях было показано (8), что отложение лигнина имеет место только в живых клетках, что свидетельствует об энзиматическом характере процесса. Готре, Вацеком и Мералла (9) было также установлено, что торможение роста тканей *in vitro* гидразидом малеиновой кислоты не усиливало накопления лигнина, что указывало на известную разобщенность между процессами роста и лигнификации. Использование для биосинтеза лигнина сиригина и кониферина в культуре тканей было отмечено и в работе Барну (10).

Несмотря на широкое распространение в растительном мире разнообразных фенольных соединений, процессы биосинтеза фенольного кольца еще полностью не изучены. В частности, для биосинтеза лигнина остается неясным, какое влияние на его образование и накопление оказывает свет. Ранее проведенные исследования (11, 12) показали, что свет не оказывает прямого действия на одревеснение этиолированных ростков картофеля. Вместе с тем, накопление лигнина связано с нормальными условиями жизни, и в частности достаточной освещенностью.



Нам казалось важным проверить, как будет влиять свет в условиях полной обеспеченности растущих тканей углеводами на накопление и особенно на качественный состав фенольных дериватов лигнина. Для этой цели был использован метод культуры тканей *in vitro*. Исходная культура — каллус моркови (приученный; клон Готре) — была получена нами от проф. Ежи Чесновского (Польская Народная Республика), которому мы приносим нашу искреннюю благодарность.

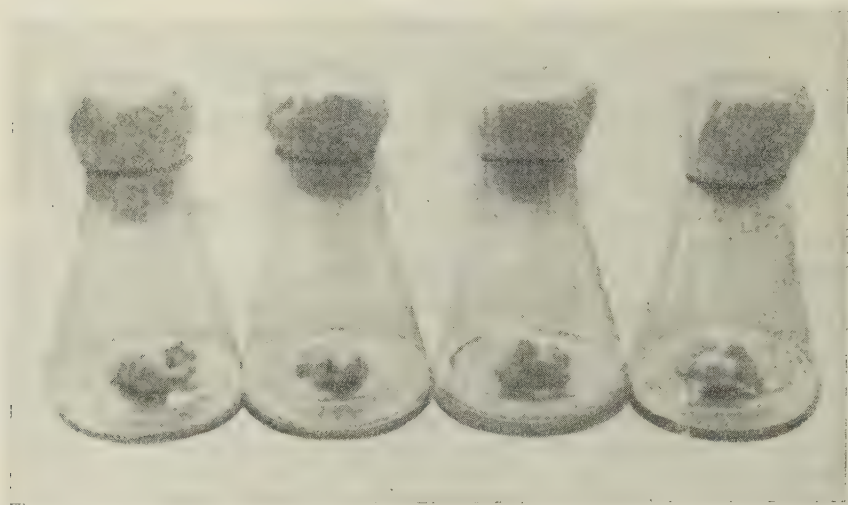


Рис. 1. Исходная культура каллусов моркови за период 2-месячного роста

Данные ткани, находившиеся в культуре длительное время (с 1938 г.), сохраняют способность к образованию одревесневших сосудистых элементов. Клеточные стенки этих элементов дают интенсивную окраску с флороглюцином и соляной кислотой и флуоресцируют в у.-ф. лучах голубоватым светом. При росте на среде Геллера, содержащей 2% сахарозы и 0,8—1% агара, сырой вес одного каллуса за период 2-месячного роста достигает 3—6 г. Полный состав применявшейся среды следующий:

Компонент	Количество, мг/л	Компонент	Количество, мг/л
KCl	750,0	MnSO ₄ ·4H ₂ O	0,1
KNO ₃	600,0	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,03
MgSO ₄ ·7H ₂ O	250,0	AlCl ₃	0,03
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	125,0	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,03
CaCl ₂ ·2H ₂ O	75,0	KJ	0,01
FeCl ₃ ·6H ₂ O	1	Сахароза	20000
H ₃ BO ₃	1	Агар	8000
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1		

Содержание сухого вещества колеблется в среднем в пределах 5—6%. Внешний вид культуры каллусов моркови приведен на рис. 1 (рост в темноте).

На свету каллусы зеленеют, что связано с накоплением в них хлорофилла. Предварительные данные по определению протохлорофилла и хлорофилла в каллусах, росших в темноте и на свету, полученные М. И. Быстровой по методу Литвина и Красновского (¹³), показали, что в тканях при росте на свету накапливается хлорофилл с максимумом в области 682 и 725 мμ; в тканях, росших в темноте, обнаружены лишь следы хлорофилла; в некоторых образцах отмечено присутствие небольшого количества протохлорофилла с максимумом 633 мμ. Следует отметить, что рост каллусов на свету протекает несколько медленнее, чем в темноте.

Путем многократных пересадок и отбора хорошо растущих тканей на средах, в которых сахароза была заменена другими углеводами, мы получили каллусы моркови, хорошо растущие на среде Геллера с сахарозой (20 г/л), глюкозой (25 г/л) или лактозой (20 г/л). Как и исходная ткань, они не нуждались для роста в добавке гетероауксина. Рост каллусов проходил в термостатной комнате при люминесцентном освещении (5000—6000 лк) в течение 16 час. в сутки; относительная влажность воздуха составляла 90%; температура в дневные часы была 26°; в ночное время 18°. Контрольные варианты (темновые) росли в тех же условиях, но в темной камере. В каждом варианте было 25 колб. Опыты проводились в следующих вариантах:

Свет			Темнота		
Среда Геллера	с сахарозой		Среда Геллера	с сахарозой	
»	»	с глюкозой	»	»	с глюкозой
»	»	с лактозой	»	»	с лактозой

На рис. 2 дана фотография каллусов, росших на средах с различными углеводами (рост в темноте).

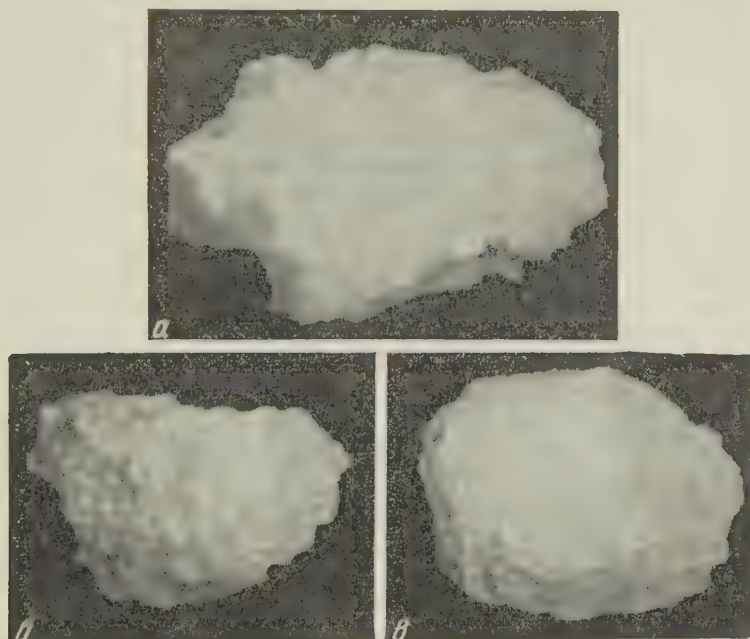


Рис. 2. Внешний вид каллусов моркови при росте на средах с различными углеводами: а — с сахарозой, б — с глюкозой, в — с лактозой

После роста в течение 2 мес. ткани фиксировались горячим 96% спиртом, высушивались и подвергались нитробензольному окислению^(14,15). Альдегидная фракция, извлекавшаяся бисульфитом, разделялась далее хроматографически (растворитель: бутанол — 3% аммиак; бумага № 182). Для проявления пятен применяли раствор 2—4-динитрофенилгидразина в 2 N HCl.

При разделении альдегидной фракции лигнина из каллусов, росших на различных углеводах, было установлено, что ванилин составлял большую долю всей альдегидной фракции. Для ряда вариантов было проведено альнейшее количественное определение содержания отдельных альдегидов после их разделения на бумаге. Элюция пятен проводилась 96% спиртом. Количество каждого альдегида определялось с помощью кварцевого спектрофотометра СФ-4 по общепринятому методу⁽¹⁶⁾. Полученные данные приведены в табл. 1.

Результаты опытов показали, что каллусы моркови, растущие в культуре на средах с различными источниками углеводного питания, образуют при росте в темноте и на свету лигнин, близкий по составу своей альдегидной фракции к лигнину интактных растений, и, таким образом, обладают ферментной системой, продуцирующей фенольные кольца лигнина из углеводов. Рост тканей на глюкозе, сахарозе, лактозе (а в других опытах и на галактозе) в качестве единственного источника углеводного питания указывает на присутствие в тканях группы ферментов, регулирующих взаимные превращения гексоз.

В литературе имеются данные о превращении в тканях моркови, культивируемых *in vitro*, различных углеводов (17, 18). Так как синтез фенольных производных лигнина протекает в темноте, то, по-видимому, свет, так же как и в случае дубильных веществ (19), не влияет на биосинтез фенольного

Таблица 1

Углерод в среде	Условия освещения	Альдегиды в $\mu\text{г}$ на 100 мг сух. вещ.			
		сирен- вый	вани- лин	п-окси- бен- заль- дегид	Сумма альде- гидов
Сахароза	Темнота	42,5	141,8	39,4	223,7
Глюкоза	Темнота	33,6	123,0	33,6	190,2
	Свет	78,4	98,0	27,4	203,8
Лактоза	Темнота	38,4	153,5	44,7	236,6
	Свет	107,5	143,9	33,8	285,2

кольца. Однако представляет интерес некоторое изменение на свету качественного состава лигнина. Как следует из табл. 1, на свету значительно возрастает доля сиреневого альдегида, количество же п-оксibenзальдегида изменяется мало в различных вариантах. По-видимому, свет способствует синтезу более метоксилированного лигнина. Увеличение CH_3O -групп в лигнине быстрорастущего тополя при большей продолжительности дня было отмечено в работах Л. Н. Можейко и В. Н. Сергеевой (20, 21).

Полученные нами результаты, естественно, еще не могут решить крайне интересного вопроса о путях биосинтеза гваяциловых и сирингиловых ядер в лигнине. Можно предположить, что дальнейшее сравнительное изучение ароматических компонентов лигнина при росте изолированных тканей, полученных из растений различных растительных групп, в которых наблюдается закономерное отношение между отдельными компонентами, помогут выяснению этого вопроса.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
20 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

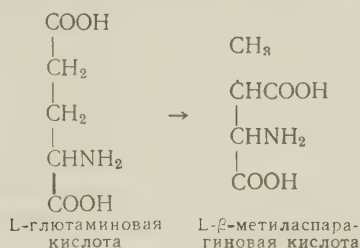
- ¹ K. Freudenberg, H. Resnik et al., *Naturwiss.*, **42**, 29 (1955). ² K. Kratzl, J. Billek, *Holzforschung*, **10**, 161 (1957). ³ Ф. Р. Уайт, *Культура растительных тканей*, ИЛ, 1949. ⁴ R. J. Gautheret, *Manuel technique de culture de tissus végétaux*, Paris, 1942. ⁵ Р. Г. Бутенко, *Физиол. раст.*, **3**, 277 (1956). ⁶ А. М. Смирнов, *Физиол. раст.*, **3**, 368 (1956). ⁷ Av. Wasek, O. Härtel, S. Meralla, *Holzforschung*, **7**, 58 (1953); **8**, 65 (1954). ⁸ O. Härtel, Av. Wasek, S. Meralla, *Holzforschung*, **12**, 33 (1958). ⁹ R. J. Gautheret, Av. Wasek, S. Meralla, *Holzforschung*, **12**, 97 (1958). ¹⁰ F. Barnoud, C. R., **243**, 1545 (1956). ¹¹ K. Kratzl, *Experientia*, **4**, Fas. 3, 110 (1948). ¹² М. С. Бардинская, *ДАН*, **73**, 133 (1950). ¹³ Ф. Ф. Литвин, А. А. Красновский, *ДАН*, **107**, 116 (1957). ¹⁴ K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Enger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **73**, 167 (1940). ¹⁵ М. С. Бардинская, *Тр. Совещ. по вопросам о природе и путях образования лигнина в растениях*, Рига, 1958. ¹⁶ Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цвейг, *Хроматография на бумаге*, ИЛ, 1954. ¹⁷ R. J. Gautheret, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **6**, 433 (1955). ¹⁸ A. Goris, *Ann. Biol.*, **30**, 297 (1954); A. Goris, Z. Duhamet, *Rev. Gén. de Botanique*, **65**, 5 (1958). ¹⁹ А. Л. Курсанов, *Синтез и превращение дубильных веществ в чайном растении*, VII Бах. чтение, М., 1952. ²⁰ Л. Н. Можейко, В. И. Сергеева, *Изв. АН ЛатвССР*, № 4, 58 (1958). ²¹ Л. Н. Можейко, В. И. Сергеева, *Тр. Инст. лес. хоз. пробл. АН ЛатвССР*, в. 12, 197 (1957).

Г. А. ГАЛЕГОВ и действительный член АМН СССР С. Р. МАРДАШЕВ

ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ β -МЕТИЛАСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕЗАХ ПЕЧЕНИ

В последние годы в бесклеточных экстрактах *Clostridium tetanomorphum* был обнаружен новый путь в метаболизме глутаминовой кислоты, который ведет к образованию мезаконовой (метилфумаровой) кислоты (^{1,2}). Этот процесс обратим, и при определенных условиях можно наблюдать образование из мезаконовой кислоты и аммиака либо глутаминовой (²), либо β -метиласпарагиновой кислоты (^{3,4}).

Механизм этих превращений недостаточно ясен, однако можно с некоторым основанием предполагать, что происходит внутримолекулярное транс-карбоксилирование на стадии глутаминовой кислоты или, что кажется менее вероятным, на стадии α -кетоглutarовой кислоты, которое приводит к образованию β -метиласпарагиновой кислоты:



В этой связи интересно отметить, что в митохондриях печени морской свинки наблюдалось превращение итаконовой кислоты в мезаконовую, α -кетоглutarовую и глутаминовую кислоты (⁵).

Мы поставили перед собой задачу изучить возможность переаминирования β -метиласпарагиновой кислоты в животных тканях. Нами изучался биосинтез глутаминовой кислоты, аланина и глицина из соответствующих кето- или альдегидо-аналогов, а также энзиматический синтез β -метиласпарагиновой кислоты из α -кето- β -метилянтарной (метилщавелевоуксусной) кислоты и аланина или глутаминовой кислоты.

β -Метиласпарагиновая кислота синтезировалась нами по методу Дэкина (⁶), с небольшим видоизменением, из этилового эфира ацетиламиноялониновой кислоты и этилового эфира α -бромпропионовой кислоты. Был получен D,L-треоизомер β -метиласпарагиновой кислоты (возможно, с небольшой примесью D,L-эритроизомера), который и использовался нами в биологических экспериментах.

Опыты ставились со срезами печени белых крыс-самцов весом 130—150 г. Каждая проба содержала 150 мг срезов в M/15 фосфатном буферном растворе, pH 7.2.

Проба № 1 состояла только из срезов и 1 мл фосфатного буферного раствора; к пробе № 2 добавляли 10 μ мол D,L-трео- β -метиласпарагиновой кислоты; к пробе № 3 добавляли нейтрализованный раствор α -кетоглutarовой кислоты или пирувата в количестве 20 μ мол; проба № 4 содержала кроме срезов печени растворы β -метиласпартата и кетокислот в указанных выше

буфер рН 8,0. Проба № 1 состояла только из буферного раствора и срезов печени; к пробе № 2 добавляли β -метиласпартат; к пробе № 3 — глиоксалат натрия; проба № 4 содержала β -метиласпартат и глиоксалат. Окончательный объем каждой пробы равен 2 мл. Глицин определялся по методу Александра (9).

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, уровень синтеза аминокислот при добавлении β -метиласпарагиновой кислоты был всегда заметно выше того, который обеспечивался путем прямого аминирования или переаминирования кетокислот за счет субстратов, имевшихся в срезах печени. Опыт с L-треоизомером дал одинаковый результат по сравнению с D,L-треоизомером. Учитывая, что L-треоизомер брался в концентрации, в два раза меньшей по сравнению с рацематом, можно считать, что переаминированию в этих условиях, как и следовало ожидать, подвергается L-треоизомер.

Изучение биосинтеза β -метиласпартата из метилоксалацетата (синтез которого будет описан в специальном сообщении), глутамата и аланина проводилось в условиях, аналогичных описанным выше. Метилоксалацетат добавлялся в соответствующие пробы в количестве 30 μ мол. В этих опытах в качестве растворителя при хроматографическом разделении аминокислот на бумаге использовалась смесь: *n*-бутанол, муравьиная кислота и вода (60 : 20 : 8).

Даже в пробах с одним метилоксалацетатом обнаруживалось пятно, соответствующее на хроматограмме β -метиласпарагиновой кислоте. Интенсивность окраски усиливалась, если кроме кетоаналога были добавлены аминокислоты. Участок бумаги, на непроявленной хроматограмме, соответствующий положению свидетеля (синтезированного энзиматическим методом β -метиласпартата) элюировался и при повторном хроматографировании идентифицировался с синтетическим β -метиласпартатом. В наших опытах добавление NH_4Cl в пробе с метилоксалацетатом не увеличивало образования β -метиласпартата.

Следовательно, наряду с β -метиласпартазной реакцией (4) существует также путь распада и синтеза β -метиласпартата — через реакцию переаминирования.

Таким образом, нами показано, что в срезах печени активно протекает обратимая реакция переаминирования α -L-трео- β -метиласпарагиновой кислоты.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
14 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. T. Wachsmann, J. Biol. Chem., **223**, 19 (1956). ² A. Munch-Petersen, H. A. Barker, J. Biol. Chem., **230**, 649 (1958). ³ H. A. Barker, R. D. Smyth et al., Arch. Biochem. and Biophys., **7**, 468 (1958). ⁴ H. A. Barker, R. D. Smyth et al., J. Biol. Chem., **234**, 320 (1959). ⁵ J. Adler, Federation Proc., **16**, 143 (1957). ⁶ H. D. Dakin, J. Biol. Chem., **141**, 945 (1941). ⁷ С. П. Мардашев, Усп. биол. хим., **1**, 281 (1950). ⁸ F. Bode, Biochem. Zs., **326**, 433 (1955). ⁹ B. Alexander, C. Landwehr, A. M. Seligman, J. Biol. Chem., **160**, 51 (1945).

Р. И. САЛГАНИК, Т. П. ЯТЕЛЬ и А. Н. МОСОЛОВ

ИНАКТИВАЦИЯ ВИРУСА ГРИППА НУКЛЕАЗАМИ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИНФЕКЦИОЗНЫХ СВОЙСТВ ЕГО С ПОМОЩЬЮ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком И. Л. Кнулянцем 19 VI 1959)

В результате исследований последних лет выяснилась ведущая роль нуклеиновых кислот в проявлении инфекционных свойств вирусов ⁽¹⁻³⁾. Так, в известных опытах Гирера и Шрамма ⁽¹⁾ развитие полноценного вируса табачной мозаики в листьях табака вызывалось введением в листья одной только очищенной рибонуклеиновой кислоты (РНК), выделенной из этого вируса. Аналогичные в принципе данные были получены в отношении вирусов полиомиелита ⁽⁴⁾ и менингита ⁽⁵⁾.

Работами Эйда и Перри ⁽⁶⁾ показано, что падение инфекционных свойств вируса гриппа в неполноценных формах его связано со значительным снижением содержания РНК в составе вируса. Существенный интерес представляет возможность активного воздействия на нуклеиновые кислоты вирусов с целью подавления способности последних к размножению. Исследованиями Ле Клерк ⁽⁷⁾ установлено, что рибонуклеаза (РНК-аза) тормозит размножение вируса гриппа в тканевых культурах и в куриных эмбрионах. Автор считает, что при этом вирус инактивируется в результате проявления РНК-азой специфического ферментативного действия — деполимеризации вирусной РНК. Проведенные нами опыты показали, что РНК-аза и дезоксирибонуклеаза (ДНК-аза) способны инактивировать вирус гриппа *in vitro*. Мы установили также, что инфекционность инактивированного нуклеазами вируса может быть восстановлена добавлением нуклеиновых кислот к среде, в которой инкубируется такой вирус.

В наших опытах был использован штамм PR-8 вируса гриппа типа А, адаптированный к мышам и куриным эмбрионам. Инфекционные свойства вируса испытывались путем заражения главным образом куриных эмбрионов, а в части опытов — мышей. Куриные 10—11-дневные эмбрионы инфицировали путем введения вирусного материала в аллантоисную полость. Вирусный материал (аллантоисная жидкость) брали в 2—4 последовательных разведениях, отличающихся на порядок друг от друга. Такая постановка опытов значительно облегчала выявление границы эффективности изучаемых веществ в отношении вируса. В каждый эмбрион вводили предварительно инкубированную смесь из 0,1 мл вирусного материала в нужном разведении и 0,1 мл раствора фермента (10 мг/мл) в 0,3 М фосфатном буфере pH 7,3. В контрольных опытах раствор фермента заменяли таким же количеством фосфатного буфера. В опытах с добавлением ДНК объем вводимой в эмбрион жидкости увеличивался до 0,5 мл, так как к 0,2 мл смеси вируса с ферментом добавляли 5 мг ДНК в 0,3 мл дистиллированной воды. В аналогичных опытах с добавлением РНК последняя вводилась в дозе 10 мг на эмбрион. Через 48 час. после заражения яйца вскрывали и титр вируса в их аллантоисной жидкости определяли по реакции гемагглютинации (РГА). Мышей заражали интраназально под легким эфирным наркозом. Для опытов использовали препараты кристаллической РНК-азы и очищенной ДНК-

азы как продажные, так и полученные авторами по методикам (^{8,9}); РНК применялась продажная, а ДНК выделяли из зубных желез телят (¹⁰).

Из данных, представленных на табл. 1, видно, что при определенных соотношениях фермента и вируса как ДНК-аза, так РНК-аза подавляют способность вируса гриппа к размножению. При инкубации с ДНК-азой

Таблица 1

Влияние ДНК-азы и РНК-азы на способность вируса гриппа к размножению (длительность инкубации 60 мин.)

№№ п. п.	Условия опыта	Титр РГА при раз- личном разведении вируса				№ п. п.	Условия опыта	Титр РГА при раз- личном разведении вируса			
		10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴			10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
1	Контроль	Опыт № 6				4	Вирус + ДНК- аза + лимонно- кислый натрий		1:512	1:512	1:512
		1:512	1:512	1:512				1:512	1:512	1:512	
		1:512	1:1024	1:512				1:512	1:512	1:512	
		1:512	1:512	1:512				1:512	1:512	1:512	
			1:512					1:1024	1:512	1:512	
2	Вирус + ДНК-аза	1:512	0	0	1	Контроль	1:512	1:512	1:512		
		1:512	0	0			1:512	1:512	1:512		
		1:512	0	0			1:512	1:512	1:512		
							1:512	1:512	1:512		
3	Вирус + проки- пяченная ДНК- аза	1:512	1:512	1:512	2	Вирус + РНК-аза	1:512	1:512	0		
		1:2024	1:512	1:512			1:512	1:512	0		
		1:512	1:512	1:512			1:512	1:512	0		
		1:512	1:1024				1:512	1:512	0		

Примечание. В табл. 1—3 контролем служил вирус + фосфатный буфер.

в течение часа вирус теряет способность к размножению в разведениях 10⁻⁷ и 10⁻⁸, однако при более высокой концентрации вируса (10⁻⁶) ДНК-аза, видимо, не инактивирует всех вирусных частиц. Аналогичные соображения могут быть высказаны в отношении действия РНК азы. Денатурация ДНК-азы (нагревание раствора фермента при 100° в течение 15 мин.) ликвидирует ее ферментативную активность и способность инактивировать вирус гриппа. Такое же действие оказывает добавление к смеси фермента и вируса ингибитора ДНК-азы — лимоннокислого натрия (конечная концентрация 0,75 М — в этой концентрации в наших условиях опыта лимоннокислый натрий наиболее полно тормозил активность ДНК-азы); падение активности ДНК-азы определялось вискозиметрически (⁹).

Наши опыты показали, что вирус гриппа, утративший под действием нуклеаз свойство размножаться в куриных эмбрионах, теряет также способность инфицировать мышей.

Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что с удлинением времени инкубации ферментов с вирусом *in vitro* инактивирующее действие нуклеаз повышается. Так, в течение 1 часа инкубации вирус инактивируется ДНК-азой только в концентрации 10⁻⁵, а за 2 часа — 10⁻³ и 10⁻⁴ (опыт № 18). Эти результаты дают основания полагать, что инаktivация вируса осуществляется уже *in vitro*, хотя не исключают действия ферментов и на размножающийся вирус после введения инкубата в эмбрион.

В табл. 3 приведены результаты опытов, указывающие на возможность реактивации вируса после действия нуклеаз путем введения в инкубационную среду нуклеиновых кислот. После одночасовой инкубации с ДНК-азой вирус в приведенном опыте инактивируется в разведении 10⁻⁴ и 10⁻⁵. Добавление после этого ДНК в смесь фермента и вируса и инкубация в течение еще одного часа вызывают восстановление активности вируса в разведении 10⁻⁴ (опыт № 20); добавление ДНК одновременно с ДНК-азой оказывает определенное защитное действие. Инфекционность вируса, инактивированного РНК-азой, восстанавливается добавлением РНК в инкубационную среду. При одновременном добавлении к вирусу РНК-азы и РНК последняя также как бы защищает вирус от действия фермента (опыт № 19).

Представляет существенный интерес то, что добавление нуклеиновых кислот не только восстанавливало активность вируса, но и повышало устойчивость его к повреждающим факторам иного рода. Как видно из данных, представленных в табл. 3 (опыт № 20), в контрольной пробе вирус

Таблица 2

Влияние длительности инкубации вируса гриппа с нуклеазами на способность его к размножению

№№ п. п.	Условия опыта	Длительность инкубации, мин.	Титр РГА при различном разведении вируса					
			10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
Опыт № 11								
1	Контроль	60				1:512	1:512	0
						1:512	1:512	0
						1:512	1:512	0
						1:64	1:64	0
2	Вирус + ДНК-аза	20				1:512	1:512	0
						1:512	1:512	0
						1:512	1:32	0
						1:512	1:8	0
3	То же	60				1:512	0	0
						1:512	0	0
						0	0	0
						0	0	0
Опыт № 16								
1	Контроль	60	1:1024	1:2048				
			1:1024	1:2048				
			—	1:1024				
2	Вирус + РНК-аза	20	1:512	1:1024				
			1:512	1:1024				
			1:326	1:512				
				1:256				
3	То же	60	0	0				
			0	0				
			0	0				
Опыт № 18								
1	Контроль	60	1:1024	1:1024	1:1024			
			1:1024	1:1024	1:1024			
			1:1024	—	1:1024			
2	То же	120	1:1024	1:1024	1:1024			
			1:1024	1:1024	1:1024			
			—	1:1024	1:1024			
3	Вирус + ДНК-аза	60	1:1024	1:1024	0			
			1:1024	1:1024	0			
			1:1024	—	—			
4	То же	120	0	0	0			
			0	0	0			
			—	1:256	0			

после 2-часовой инкубации при 37° неактивен, а в пробе, которая восстанавливалась добавлением ДНК, он сохранял способность размножаться и после этого срока инкубации. Следует отметить, что вирус гриппа после 2-часовой инкубации терял способность размножаться далеко не во всех опытах, а только тогда, когда использовался штамм, длительно хранившийся без пассирования. Однако именно в этих опытах четко выступало защитное действие добавления нуклеиновых кислот.

Приведенные данные свидетельствуют об инактивирующем действии нуклеаз на вирус гриппа. Пока, однако, нет достаточных оснований для того чтобы утверждать, что это действие связано с ферментативной деполимеризацией нуклеиновых кислот в составе вируса. Для того чтобы сделать такой вывод, необходимо исследовать на очищенном концентрированном вирусе гриппа изменения в содержании вирусных нуклеиновых кислот, происходящие под действием нуклеаз, накопление при этом кислоторастворимых продуктов распада нуклеиновых кислот и т. п. Такого рода

исследования проводятся в настоящее время. До тех пор, пока такие данные не будут получены, допустимы вполне и иные механизмы инактивирующего действия нуклеаз. Возможно, что при этом имеет место относительно неспецифическое связывание вируса ферментом с образованием комплекса, в котором активность вируса блокирована. Результаты последних исследований химического состава вируса гриппа показали, что количество РНК в нем составляет 0,86%, а ДНК — не более 0,02%; Эйда считает, что ДНК может не играть существенной роли в биологии вируса (11). В связи с этими данными исследование механизма инактивирующего действия ДНК-азы на вирус гриппа приобретает особый интерес.

Опыты по реактивации вируса гриппа с помощью нуклеиновых кислот

Восстановление инфекционных свойств вируса гриппа с помощью нуклеиновых кислот после действия нуклеаз

№№ п. п.	Условия опытов	Длительность инкубации, мин.	Титр РГА при различном разведении вируса			№№ п. п.	Условия опыта	Длительность инкубации, мин.	Титр РГА при различном разведении вируса		
			10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵				10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Опыт № 20											
1	Контроль	60	1:512 1:512 1:1024	1:1024 1:1024 1:1024	0 0 0	5 Вирус + ДНК-аза + ДНК					
2	То же	120	0 0 0	0 0 0	0 0 0	1	Контроль	60		1:1024 1:1024 1:1024	1:1024 1:1024 1:1024
3	Вирус + ДНК-аза	60	1:1024 1:1024 —	0 0 0	0 0 —	2	Вирус + РНК-аза	60		1:256 1:256	0 1:16
4	Вирус + ДНК-аза + ДНК	120*	1:1024 1:1024 1:1024	1:1024 1:1024 1:1024	0 0 —	3	Вирус + РНК-аза + РНК	120*		1:1024 1:1024 1:1024	1:1024 1:1024 1:512
						4	Вирус + РНК-аза + РНК	60		1:1024 1:1024 1:1024	1:1024 1:1024 1:512

* Первые 60 мин. вирус + РНК-аза или ДНК-аза, и еще 60 мин. то же + РНК или ДНК, соответственно.

нельзя еще рассматривать как свидетельство восстанавливающего действия собственно полимерных нуклеиновых кислот; вполне возможно, что эффект связан с действием ферментативных гидролизатов их. Это представляется вероятным, так как нуклеиновая кислота вводится в смесь вируса с ферментом, в которой последний сохраняет свою активность. Полностью (на 100%) затормозить действие нуклеаз перед добавлением нуклеиновых кислот к смеси вируса с ферментом с помощью испытанных нами ингибиторов не удавалось. При добавлении нуклеиновой кислоты к смеси уже инактивированного вируса с ферментом образуются в большом количестве продукты ее гидролиза — моно- и олигонуклеотиды. Можно допустить, что они и являются материалом для ресинтеза вируса. Недавно работами Корнберга с сотр. (12) было показано, что при синтезе ДНК с помощью полимеразы из мононуклеотидов нуклеотидный состав образующейся ДНК определяется составом присутствующей в среде ДНК-«затравки», без которой синтез вообще не идет. Возможно, что сохранившаяся еще после действия нуклеаз вирусная нуклеиновая кислота служит такого рода «затравкой». Однако механизм реактивации может быть и совсем иным; если допустить, что активность вируса блокируется за счет образования комплекса с ферментом, то введенная полимерная нуклеиновая кислота может конкурировать за фермент с вирусом, высвобождая последний из комплекса. Нами проводятся исследования по выяснению механизма инактивации вируса гриппа нуклеазами и реактивирующего действия нуклеиновых кислот.

Институт цитологии и генетики
Академии наук СССР Сибирского отделения
Институт инфекционных болезней
Академии медицинских наук СССР

Поступило
18 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Gieger, G. Schramm, Nature, 177, 702 (1956). ² H. Fraenkel-Conrat, J. Am. Chem. Soc., 78, 882 (1956). ³ A. D. Herchey, M. Chase, J. Gen. Physiol., 36, 39 (1952). ⁴ E. L. Rothstein, J. S. Colter, L. A. Mantion, Federat. Proc., 17, 533 (1958). ⁵ J. S. Colter, H. H. Bird, B. A. Brown, Nature, 179, 859 (1957). ⁶ G. L. Ada, B. T. Perry, Nature, 175, 209 (1955). ⁷ J. Le Clerc, Nature, 177, 578 (1956). ⁸ Д. Норстроп, М. Кунитц, Р. Херриотт, Кристаллические ферменты, ИЛ, М., 1950, стр. 270. ⁹ M. McCarty, J. Gen. Physiol., 29, 123 (1946). ¹⁰ J. M. Gulland, D. O. Jordan, C. J. Thresdall, J. Chem. Soc., 1129 (1947). ¹¹ Дж. Эйда, Природа вирусов, ИЛ, М., 1958, стр. 114. ¹² J. R. Lehman, S. B. Zimmerman et al., Pros. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 44, 1191 (1958).

Ф. Х. БАХТЕЕВ

ОТКРЫТИЕ *HORDEUM LAGUNCULIFORME* M. BACHT.
НА ТЕРРИТОРИИ ТУРКМЕНСКОЙ ССР

(Представлено академиком Н. В. Цициным 14 VII 1959)

Ранее (^{6, 8, 9}) мною было опубликовано сообщение об открытии ископаемой формы культурного ячменя *Hordeum lagunculiforme* m. Последний, как и ожидалось, вызвал большой интерес в связи с выяснением ряда научных вопросов, касающихся происхождения и филогении культурных видов ячменя (³). Продолжая исследования по упомянутым проблемам, я поставил перед собой задачу обследовать естественные фитоценозы, где встречаются дикие виды рода *Hordeum* L., имеющие наиболее близкое отношение к возникновению возделываемых ячменей. К таким дикорастущим ячменям многие исследователи относят *Hordeum spontaneum* C. Koch. и *H. agriocrithon* E. Åberg. (^{1, 2, 5, 10-12, 15-19}). Как известно, в пределах нашей страны, а именно в Закавказье, Туркменской ССР, Таджикской ССР и Узбекской ССР, из названных двух интересующих нас видов *Hordeum* распространен лишь *H. spontaneum* (¹³), тогда как формы, называемые Обергом *H. agriocrithon*, в естественных ценозах у нас не встречались, к тому же и вообще происхождение и существование их самих в природе требует более основательных исследований (⁴).

Обдумывая различные варианты обследования территорий, охватываемых ареалом распространения *H. spontaneum* в пределах СССР, я, прежде всего, хотел установить наличие фактов спонтанной гибридизации как между особями самого *H. spontaneum*, так и, в особенности, между последним и культурными формами ячменя, имеющими наряду с двурядными и шестирядные колосья; кроме того, я рассчитывал предпринять тщательные поиски шестирядных дикорастущих ломкоколосых форм типа *Hordeum agriocrithon*, которые до сих пор на территории СССР никем не были обнаружены. I

По исследованиям В. В. Никитина (¹⁴), *Hordeum spontaneum* в Туркмении произрастает по склонам предгорий и по долинам рек, часто образуя густые сплошные заросли. Он встречается и как сорняк зерновых культур на богарных и поливных землях на подгорной равнине прикопетдагских районов в Тедженском оазисе и в Марыйской обл. Особенно часто и в большом количестве *H. spontaneum* как сорное растение распространен на юго-востоке и юге Туркменской ССР. II

Здесь в течение своего двухнедельного пребывания поздней весной 1958 г., частью в сопровождении и с помощью В. В. Никитина, частью — один, я посетил некоторые местности в долинах рр. Кельте-Чинар, Фирюзинка и Кушка. Всюду в названных географических районах мною были обследованы обширные естественные заросли *H. spontaneum*, нередко граничившие с посевами культурного ячменя, и собраны гербарные образцы и семена. Только в долине р. Кельте-Чинар, в 2—3 км южнее пос. Калининского, вместе с В. В. Никитиным мы нашли несколько колосьев ячменя, которые как будто соответствовали целям наших исследований (рис. 1). Они хорошо выделялись тем, что два из них, хотя и являлись такими же двурядными,

как и у *H. spontaneum*, но отличались от таковых более плотным и соответственно более широким колосом и резко заостренными верхушками боковых неплодущих колосков; четыре остальных колоса были шестирядными, что явно различалось по длине остей. В день сбора материала (11 V) найденные нами желто-зеленоватые колосья имели хорошо выполненные зерновки в состоянии восковой спелости.

По возвращении из Туркмении в Ленинград я долго не имел времени приступить к обработке собранного материала и только в марте 1959 г.,



Рис. 1. Слева — направо: колос дикорастущего *Hordeum spontaneum* С. Kosh, два колоса спонтанных гибридных ломкоколосковых двурядных форм; четыре колоса различных форм *Hordeum lagunculiforme* Bacht.

зав в руки вышеописанные — два двурядных и четыре шестирядных — колосья, обнаружил, что они не только хорошо высохли, но и готовы были в случае неосторожного с ними обращения рассыпаться на составляющие их колоски, подобно настоящим дикорастущим видам *Hordeum*.

Оставляя пока в стороне полные результаты сделанных мною камеральных исследований, в данном случае подчеркну лишь еще раз, что все четыре упомянутых шестирядных колоса обнаружили способность очень легко распадаться на составляющие их тройки колосков (рис. 2). При этом в каждой такой плодущей тройке средний или центральный колосок является сидячим, а боковые снабжены ножками (рис. 3), — подобно тем ископаемым зерновкам ячменя, которые были названы мною «бутылковидными» и в соответствии с этим получили наименование *Hordeum lagunculiforme* n. sp. (6).

Таким образом, оказалось, что *Hordeum lagunculiforme* представлен не

только ископаемыми зерновками, но и ныне произрастающими дикими инди-
видами, впервые в мире обнаруженными на территории Туркменской ССР.
Открытые живые формы *H. lagunculiforme* являются особями, обладающи-
ми шестирядным ломким колосом, как и *H. agriocrithon*, но отличаются от
последнего наличием в каждой тройке
двух боковых колосков, снабженных пло-
доножками, такие боковые колоски у *H.*
agriocrithon, подобно срединному ко-
лоску, являются сидячими.



Рис. 2. Одна из форм ломко-
колоскового шестирядного *Hordeum lagunculiforme* Bacht.



Рис. 3. Тройки колосков *Hordeum lagunculiforme* Bacht.: слева — с дорсальной стороны; справа — с вентральной (хорошо видны боковые колоски, снабженные пло-
доножками). Увел. 3×

Факт открытия ныне произрастающего *H. lagunculiforme*, на мой взгляд, значительно расширяет перспективы теоретических и экспериментальных исследований в области происхождения, филогении и эволюции видов рода *Hordeum*. Теперь появилась дополнительная возможность экспериментального изучения интересующих нас вопросов. Мною уже высеяна большая часть собранных семян *H. lagunculiforme*, которая полностью проросла и продолжает расти в полевых условиях на экспериментальной базе Ботанического института АН СССР на Карельском перешейке, в Отрадном. В ближайшем будущем мы получим первые экспериментальные данные.

На основании ранее (7) и здесь изложенных фактов мне представляется вполне допустимой гипотеза возникновения самого *H. lagunculiforme* в результате гибридизации каких-то форм, или же мутации, внутри *H. spontaneum*.

Подобный процесс гибридизации, возникнув в очень отдаленные от нас времена, мог происходить бесконечно много раз. Повторные спонтанные скрещивания могли способствовать возникновению в гибридном потомстве

таких новообразований, у которых в конце концов плодущими оказались не только центральные колоски троек колосков, как у исходных родительских форм, но и два боковых колоска. Именно таким путем и могли впервые возникнуть архаические шестирядные формы ячменя, объединяемые теперь мною под общим названием *Hordeum lagunculiforme*. Последний, будучи более продуктивным, не мог не привлечь к себе внимания пионеров растениеводства еще на заре земледелия. Все остальное, связанное с культурными видами и формами ячменя, сравнительно легко объяснимо и доказуемо хорошо известными всем процессами эволюции и искусственного отбора.

Теперь перед нами стоит задача — попытаться доказать экспериментальным путем выдвинутую здесь гипотезу.

Ботанический институт
им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ewert Åberg, Ann. Agri. Col. Sweden, 6, 159 (1938). ² Ewert Åberg, The Taxonomy and Phylogeny of *Hordeum*, London, 1940. ³ Ewert Åberg, Ann. Agri. Col. Sweden, 23, 315 (1957). ⁴ Ф. Х. Бахтеев, ДАН, 57, № 2 (1947). ⁵ Ф. Х. Бахтеев, Проблемы экологии, филогении и селекции ячменей, М.—Л., 1953. ⁶ Ф. Х. Бахтеев, ДАН, 110, № 1 (1956). ⁷ Ф. Х. Бахтеев, Бот. журн., 41, № 11 (1956). ⁸ F. Kh. Bakhteyev, Ann. Agri. Col. Sweden, 23, 309 (1957). ⁹ Ф. Х. Бахтеев, Пробл. бот., 3, 308 (1958). ¹⁰ H. Brücher, E. Åberg, Ann. Agri. Col. Sweden, 17, 249 (1950). ¹¹ П. М. Жуковский, Культурные растения и их сородичи, М., 1950. ¹² A. Kamt, Ann. Agri. Col. Sweden, 21, 287 (1954). ¹³ С. А. Невский, Флора и систематика высш. раст., 5, 64 (1941). ¹⁴ В. В. Никитин, Сорная растительность Туркмении, Ашхабад, 1957. ¹⁵ Е. Н. Синская, Пробл. бот., 2, 5 (1955). ¹⁶ R. Takahashi, Advances of Genetics, 7, 227 (1955). ¹⁷ R. Freisleben, Kühn-Arch., 54, 295 (1940). ¹⁸ R. Freisleben, Züchter, 15, H. 2, 25 (1943). ¹⁹ E. Schiemann, Züchter, 12, H. 6, 145 (1939).

Г. Е. КАПИНОС

О РЕДКОМ ТИПЕ ПЫЛЬЦЫ У ГИБРИДНЫХ НАРЦИССОВ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 1 VI 1959)

Филогенетическое значение морфологических признаков пыльцы, в частности типа проросткового отверстия, отмечалось многими исследователями ($(3-5, 7, 8, 13, 16)$ и др.).

Как известно, в классе однодольных особенно широко распространена однобороздная пыльца, происхождение которой связывается с сукцессивным типом деления материнских клеток микроспор, преобладающим у однодольных.

Эрдтман ⁽⁸⁾ описал новый для однодольных и редко встречающийся тип пыльцы с трехщелевым проростковым отверстием. Достоверно этот тип установлен только у некоторых лилейных и пальмовых; имеющееся у О. Маia указание о нахождении трехщелевых пыльцевых зерен у представителей сем. амариллисовых, к сожалению, не подтверждено названиями видов, у которых наблюдалась такая пыльца.

Рассматривая вопрос о развитии пыльцы однодольных растений Л. А. Куприянова ⁽⁵⁾ пришла к заключению, что пыльцевые зерна с трехщелевым отверстием наиболее архаичны среди пыльцы однодольных растений и являются «реликтовым» типом пыльцы. Основываясь на отсутствии тетрадного рубца у трехщелевых пыльцевых зерен однодольных, Л. А. Куприянова выводит происхождение однобороздной пыльцы из трехщелевой и предполагает наличие очень древней, независимой от двудольных линии развития однодольных, имеющих трехщелевую пыльцу (Palmae, Lilialesaeae). Однако, как правильно отмечает автор, для окончательного решения вопроса о генетических взаимоотношениях разных типов пыльцы необходимы данные о морфогенезе пыльцы.

У некоторых гибридных тацетовидных нарциссов из подгруппы Poeticus (*N. poeticus* × *N. tazetta*) были обнаружены пыльцевые зерна с проростковым отверстием трех- и четырехщелевого типа, не свойственным исходным формам, имеющим однобороздную пыльцу ⁽²⁾. Вместо одной продольной складки экины, как на однобороздных пыльцевых зернах однодольных, на пыльцевых зернах некоторых тацетовидных нарциссов наблюдается несколько неровных складок, расправляющихся при набухании пыльцевого зерна и открывающих трех- или четырехщелевое отверстие, лучи которого расходятся в первом случае под углом 120° , а во втором $\sim 90^\circ$.

Кроме необычного для нарциссов устройства росткового отверстия, эти пыльцевые зерна отличаются шаровидной формой и очень крупными размерами (рис. 1, см. вклейку к стр. 187).

В целях выяснения происхождения пыльцевых зерен редкого для однодольных трехщелевого типа представлялось интересным проследить развитие пыльцы в процессе микроспорогенеза, для чего и было произведено данное эмбриологическое исследование тацетовидных нарциссов.

Материал для исследования собирался в 1954—1958 гг. в Бакинском ботаническом саду Института ботаники АН АзербССР. Проводились темпоральные фиксации пыльников и завязей жидкостью Карнуа с последую

цим обезвоживанием и заключением в парафин согласно общей методике эмбриологического исследования. Приготавливались постоянные микротомные препараты. Срезы толщиной от 8 до 12 μ окрашивались железным гематоксилином по Гейденгаузу.

Мейозис в материнских клетках пыльцы, кроме того, был исследован на тотальных препаратах, окрашенных ацетокармином. Проростковые отверстия рассматривались на пыльце, окрашенной раствором основного фуксина в 96° спирте с добавлением карболовой кислоты (по методу Вудхауса с добавлениями Смольяниновой и Голубковой ⁽⁶⁾).



Рис. 2. А — мейозис при образовании пыльцы поэтаца *Aspasia* (2—13 XII); наблюдается рассеянное расположение хромосом в М I (а), отставание и выброс хромосом в плазму (б), трехполосность фигур деления (в), бороздование протопласта (б, д); клеточные перегородки не образуются; г — гаплоидная клетка. Б — многоядерные микроспоры поэтаца, образовавшиеся в результате мейозиса, не сопровождавшегося заложением клеточных перегородок (29 XII 1954 г.—6 I 1955 г.); а — клетка с гигантским реституционным ядром; толстая оболочка материнской клетки сохраняется. В — двухъядерная микроспора поэтаца *Elvira*; вместо клеточной стенки — неглубокая борозда на поверхности протопласта; вблизи крупного ядра — два микронуклеуса. Г — четырехъядерная микроспора (неразделившаяся тетрада) нарцисса *Aspasia*; толстая оболочка материнской клетки растворилась; пыльцевое зерно покрыто интиной и экзиной; на последней видны бутридные складки. Д — метафаза первого деления в пыльцевом зерне нарцисса *Elvira* с полиплоидным реституционным ядром ($n = 48$). Е — метафаза первого деления в пыльцевом зерне поэтаца *Elvira* в двухъядерной микроспоре (объяснение в тексте). Ж — морфологически нормальное двухклеточное пыльцевое зерно поэтаца (*Elvira*, развившееся из одной ядерной полиплоидной клетки с реституционным ядром)

Исследовано четыре сорта гибридных тацетовидных нарциссов: *Elvira*, *Aspasia*, *Early Perfection* и *Orange Cup*.

Наружная стенка пыльника *Poetaz* на ранней стадии развития состоит из эпидермиса, эндотекция, 3—4 средних слоев и тапетума. Позднее средние слои сплющиваются делящимися археспориальными клетками, и стенка пыльника сильно утончается, сохраняя всего 2 слоя клеток. Тапетум секреторного типа с двухъядерными клетками, археспорий пыльника многоклеточный.

Как обнаружило исследование, процесс микроспорогенеза у гибридных тацетовидных нарциссов сильно нарушен (рис. 2А — Е). В мейозисе наблюдается отставание и выброс отдельных хромосом в плазму и многополосность фигур деления, следствием чего является образование микронуклеусов и неравномерное распределение хроматина между ядрами (рис. 2А). Часто ядро материнской клетки микроспоры многократно делится, образуя одно крупное полиплоидное реституционное ядро.

Главной особенностью мейозиса является то, что он не сопровождается заложением клеточных перегородок и дочерние ядра остаются лежать в общем протопласте, заключенном в утолщенной оболочке материнской клетки (рис. 2Б). Вместо фрагмопласта, типичного для сукцессивного типа деления, в данном случае на периферии клетки возникают борозды, слегка перетягивающие содержимое клетки, но глубоко внутрь не развивающиеся, благодаря чему разделения протопласта на четыре клетки не происходит (рис. 2 В, Г).

У нарциссов *Elvira* и *Aspasia* мы никогда не наблюдали нормальных тетрад, но у *Orange Cup* образуется некоторое количество тетрад, что обуславливает морфологическую разнотипность пыльцы этого сорта, в которой наряду с трехщелевыми пыльцевыми зернами встречаются и однобороздные, причем все они стерильны.

Нарушенное деление приводит к развитию в протопласте материнской клетки микроспоры от одного до восьми ядер разной величины, причем размер ядер обратно пропорционален их количеству. Образование единственного реституционного ядра, наблюдавшееся преимущественно у нарцисса *Elvira*, по-видимому, является лучшим вариантом, обеспечивающим жизнеспособность клетки.

После окончания мейозиса протопласт покрывается интиной и экзиной, сохраняя при этом округлые очертания материнской клетки, а утолщенная первичная оболочка растворяется.

Нетрудно было заметить, что лучи ростковых отверстий пыльцевых зерен позтацей соответствуют местам, в которых происходило бороздование протопласта во время мейозиса, обычно более глубокое на одном из полюсов.

Таким образом, трех- и четырехщелевые пыльцевые зерна тацетовидных нарциссов по существу являются неразделившимися тетрадами и обязаны своим происхождением нарушению микроспорогенеза.

Случай непосредственного преобразования материнской клетки пыльцы в микроспору, минуя стадию тетрады, был однажды описан Вилле у осоки (цит. по (1)). В литературе это отклонение расценивается как факт, весьма интересный с биологической точки зрения.

Дальнейшая судьба микроспор различна в зависимости от сорта. Микроспоры нарциссов *Aspasia*, *Orange Cup* и *Early Perfection* нежизнеспособны и погибают еще до распускания цветка. Значительное количество микроспор нарцисса *Elvira*, особенно одноядерных, жизнеспособно и претерпевает дальнейшее деление, образуя вегетативную и генеративную клетку (рис. 2Д — Ж). Проращивание свежесобранной пыльцы этого сорта в висящей капле 15% сахарного раствора во влажной камере показало, что прорастает около 26% пыльцевых зерен.

Рис. 2Д показывает метафазу первого деления в пыльцевом зерне с единственным полиплоидным ядром, содержащим 48 хромосом. На рис. 2Е изображено первое деление в «микроспоре» с двумя ядрами. Здесь наблюдается две пластинки метафазы — в одной ясно насчитывается семь хромосом, а в другой, видимой сбоку, — гораздо больше. Пять хромосом из второй пластинки лежат несколько обособленно от нее.

Известно, что гаплоидное число хромосом у *N. poeticus* L. равно 7, а у *N. tazetta* L. 10, 11 и 15, в зависимости от разновидности ((^{9, 11, 12, 14}) и др.), при основном числе для второго вида, равном пяти. Можно предположить, что пластинка с семью хромосомами на рис. 2Е принадлежит *N. poeticus*, а пять хромосом, изолированных от другой пластинки, — *N. tazetta*. Таким образом, картины первого деления в пыльцевых зернах демонстрируют разнокачественность состава полиплоидных микроспор гибридных тацетовидных нарциссов.

Морфологическая разнотипность пыльцевых зерен, которая наблюдалась у сорта *Orange Cup*, уже отмечалась в литературе для некоторых видов однодольных растений, особенно пальм Эрдтман (цит. по ((⁵))), однако не получила еще своего объяснения.

Что касается нарциссов, то наличие в пыльце некоторых сортов однобороздных пыльцевых зерен вместе с трех- и четырехщелевыми объясняется, по-видимому, тем, что некоторое количество материнских клеток все же образует тетрады, при разъединении которых и получается типичная однобороздная пыльца. Одновременное нахождение в пыльце этих нарциссов пыльцевых зерен с трех- и четырехщелевым отверстием также становится вполне понятным после изучения их происхождения. Трехщелевой тип проросткового отверстия у нарциссов можно рассматривать как модификацию четырехщелевого типа, если представить себе меньшую разобщенность лучей отверстия у пыльцевых зерен последнего типа, вследствие менее глубокого бороздования протопласта. Кроме того, трехщелевое отверстие получается при бороздовании протопласта в двух взаимно перпендикулярных направлениях, когда сегменты, ограниченные бороздами, располагаются наподобие клеток в тетрадах при симультанном типе деления.

В соответствии с происхождением трех- и четырехщелевых пыльцевых зерен нарциссов наблюдается отсутствие у них тетрадного рубца, которого в данном случае и не может быть, поскольку настоящих тетрад не образуется.

Нахождение у гибридных нарциссов (*N. poeticus* × *N. tazetta*) пыльцевых зерен с трех- и четырехщелевым проростковым отверстием доказывает, что этот редкий для однодольных тип пыльцы может возникнуть в результате гибридизации видов с однобороздной пыльцой. Подтверждая указание М. Маи о наличии трехщелевого типа проросткового отверстия пыльцевых зерен в сем. амариллисовых, данные настоящего исследования расширяют представление о встречаемости этого типа в классе однодольных и проливают свет на возможные пути его возникновения.

Институт ботаники им. В. Л. Комарова
Академии наук АзербССР

Поступило
31 V 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Баранов, История эмбриологии покрытосеменных растений в связи с развитием представлений о зарождении организмов, Изд. АН СССР, 1955.
- ² Г. Е. Капинос, Тр. Инст. бот. АН АзербССР, 20, 1957.
- ³ Б. М. Козо-Полянский, Усп. вр. биол., 19, 2 (1945).
- ⁴ Л. А. Куприянова, Сов. бот., 13 (1945).
- ⁵ Л. А. Куприянова, Тр. Бот. инст. АН СССР, сер. 1, фл. сист. высш. раст., в. 7 (1948).
- ⁶ А. А. Смольянинова, В. Ф. Голубкова, ДАН, 75, № 1 (1950).
- ⁷ А. Л. Тахаджян, А. А. Яценко-Хмелевский, Изв. АрмССР, № 5, 6, 31, 46 (1945).
- ⁸ G. Erdtmann, Svensk. bot. tidskr., 38, H. 2 (1944).
- ⁹ A. Fernandes, Summary work on cytology of *Narcissus* L. Daff. and tulip Year Book., 13 (1947).
- ¹⁰ O. Maia, Bull. Soc. Portug. Sci. Nat., 13, № 25 (1941).
- ¹¹ S. Nagao, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., Ser. B. IV (1929).
- ¹² S. Nagao, Japan. J. Genetics, 5 (1930).
- ¹³ F. Pohl, Beih. z. Bot. Centralbl., 45 (1928).
- ¹⁴ D. Sato, Cytologia, 9 (1938).
- ¹⁵ S. M. Sica, Ann. Bot., 4 (1940).
- ¹⁶ R. Wodehouse, Pollen grains, N. Y., 1936.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. Х. ЧАЙЛАХЯН и Р. Г. БУТЕНКО

ВЛИЯНИЕ АДЕНИНА И КИНЕТИНА НА ДИФФЕРЕНЦИРОВКУ
ЦВЕТОЧНЫХ ПОЧЕК У ИЗОЛИРОВАННЫХ ВЕРХУШЕК ПЕРИЛЛЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 1 VII 1959)

Исследования последних лет показали, что на зацветание многих длиннодневных видов существенным образом влияют гиббереллины — недавно открытые вещества высокой физиологической активности; вместе с тем выяснилось, что гиббереллины не влияют на зацветание короткодневных видов (^{8, 3, 6}).

В дальнейшем было высказано предположение, что на зацветание короткодневных видов оказывает влияние группа веществ другого типа, предположительно названных антезинами и имеющих азотистую природу (⁴). За последнее время появились данные, указывающие на связь между характером фотопериодической реакции растений и особенностями их нуклеинового обмена (^{2, 1}), а также на задержку цветения короткодневного вида — дурнишника — при введении 5-флуороурацила, являющегося антинуклеозидом (⁹).

В связи с этим нами при участии З. М. Яковлевой и И. И. Любарской были поставлены опыты по изучению влияния аденина, кинетина и некоторых других физиологически активных веществ на дифференцировку цветочных почек растений в условиях культуры изолированных верхушек по методу, разработанному Р. Г. Бутенко.

С этой целью брались верхушечные почки главного или верхних боковых побегов растений периллы красностистой (*Perilla pampkinensis*), которые выращивались на длинном дне и находились в вегетирующем состоянии. Отделенные от стебля верхушечные почки промывались водой с мылом и дистиллированной водой, после чего стерилизовались в 0,1% растворе сулемы в течение 3 мин. и промывались 5 порциями стерильной дистиллированной воды по 15 мин. каждый раз.

Верхушки размером в 3—4 мм, обработанные таким способом, высаживались в стерильных условиях в пробирки на агаровую питательную среду Уайта (⁵), содержащую 2% сахарозы с добавлением микроэлементов по Геллеру (⁷).

Пробирки в штативах помещались в оранжерею на различный световой режим: 1) короткий, 9-часовой, день, создаваемый с помощью картонных светонепроницаемых камер; 2) длинный, естественный, день с дополнительным освещением люминесцентными лампами дневного света; 3) непрерывная темнота. Температура в оранжерее колебалась в пределах 22—26° днем и спускалась до 18° в ночные часы.

В этих условиях изучалось влияние различных физиологически активных веществ, добавленных к основной среде, на рост и развитие изолированных верхушечных почек периллы по следующей схеме: 1) контроль, основная среда Уайта; 2) аденин (0,001 г/л); 3) кинетин (0,001 г/л); 4) гетероауксин (0,00001 г/л) и 5) гиббереллин А₃ или гибберелловая кислота (0,0005 г/л). Всего было проведено 3 серии опытов: I — с 24 VII по 18 IX 1958 г., II — с 15 IX по 22 XII 1958 г.; III — с 14 III по 25 VI 1959 г. В настоящей статье в основном приводятся результаты III серии опытов.

После посадки изолированных верхушек на искусственную питательную среду на 2—3 день начинался рост листочков, покрывавших почку, листочки разворачивались и увеличивались в размерах. В последующие 7—10 дней наблюдался рост побега, за этот же срок в среднем образовалось по 3 н вых листочка. На погруженной в среду части растения обычно наблюдался процесс каллюсообразования. Образование корней начиналось на 15—20-й день после посадки почек. В это время различия между вариантами по росту стебля, его ветвлению, окраске листьев, величине каллюсов и количеству образовавшихся корней становились отчетливо видимыми.

Растения, образовавшие корни, формировали интенсивно растущий главный побег, тогда как в отсутствие корней рост побегов резко тормозился. Листочки, развившиеся до появления корней, имели обычную для периллы красную окраску, тогда как листочки интенсивно растущего побега, образовавшиеся после появления корней, были зелеными.

На рис. 1 показано состояние растений периллы через 82 дня после посадки верхушечных почек. Вверху справа показаны верхушечные почки, только что высаженные на питательную среду.

В условиях короткого дня, благоприятного для генеративного развития растений периллы, рост контрольных растений проходил достаточно интенсивно. Растения образовали хорошо развитые корни и интенсивно растущий побег с 12—14 листочками. Несколько менее интенсивный рост был получен при добавлении в среду гетероауксина и аденина. Внесение в среду гиббереллина привело к торможению образования каллюса и корней, вследствие чего задержался и рост надземных частей. В случае же кинетина наблюдалась значительная задержка роста растений, хотя образование каллюса шло интенсивно.

В условиях короткого дня у растений всех вариантов, кроме варианта с кинетином, где рост был резко подавлен, на 25—30-й день наблюдалась дифференцировка цветочных почек преимущественно на пазушных побегах нижних листочков, образовавшихся до появления корней.

На рис. 2 (верхний ряд, а) показана в крупном плане нижняя часть контрольного растения в условиях короткого дня; отчетливо видны цветочные почки в пазухах листьев.

В условиях непрерывной темноты контрольные растения, а также растения вариантов с гетероауксином и аденином образовали вытянутый этиолированный побег, состоящий из одного междоузлия и заканчивающийся двумя редуцированными этиолированными листочками. Два нижних листочка у основания этого побега, в отличие от верхних, росли нормально, но были



Рис. 1. Рост периллы красной в изолированной культуре в пробирках на питательной среде Уайта в условиях длинного дня: 1 — контроль; 2 — аденин (0,001 г/л); 3 — кинетин (0,001 г/л). Сверху справа — верхушечные почки периллы в первый день посадки. Фото 4 VI 1959 г.

также этиолированы. Добавление в среду гиббереллина и кинетина приводило к полному подавлению образования корней и связанному с этим торможению роста побега.

Во всех вариантах, за исключением варианта с кинетином, через 25—30 дней после посадки наблюдалась дифференцировка цветочных почек на верхушках этиолированных побегов.

В условиях длинного дня рост растений проходил более интенсивно, чем в условиях короткого дня. Наиболее интенсивно росли контрольные расте-

ния. Несколько слабее был рост растений в вариантах с гетероауксином, аденином и кинетином (см. рис. 1); в варианте с гиббереллином, так же как на коротком дне, и в темноте, наблюдалось полное подавление образования корней и слабый рост надземных частей.

Дифференцировка цветочных почек на длинном дне происходила только в вариантах с добавлением в среду аденина и кинетина через 25—30 дней после посадки. Образование цветочных почек в этих вариантах, так же как и в условиях короткого дня, было отмечено лишь на пазушных побегах нижних листочков. С течением времени рост этих дифференцированных почек привел к тому, что они стали отчетливо видны; через 82 дня после посадки растения были сфотографированы. На рис. 2 показаны в крупном плане нижние части растений периллы. Верхний ряд — контрольные растения: а — в условиях короткого дня (видны цветочные почки в пазухах нижних листьев); б — в условиях длинного дня (видны мелкие листочки ростовых побегов, цветочных почек нет). Нижний ряд — опытные растения: в — в условиях длинного дня на среде Уайта с аденином (видны цветочные почки в пазухах нижних листьев); г — в условиях длинного дня на среде Уайта с кинетином (видны цветочные почки в пазухах нижних листьев). Увел. 10×. Фото 4 VI 1959 г.

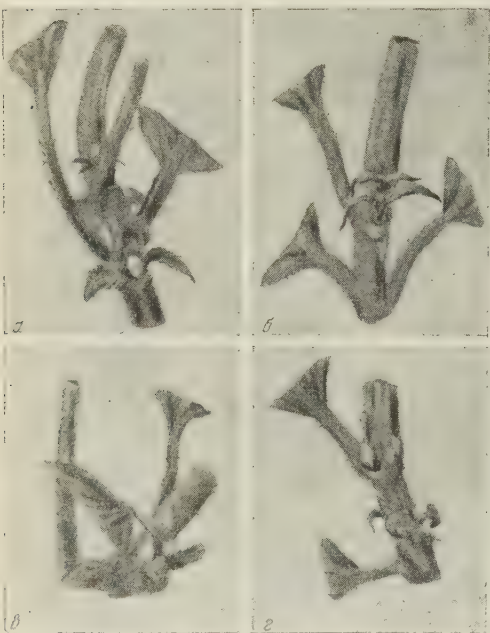


Рис. 2. Нижние части растений периллы. Верхний ряд — контрольные растения: а — в условиях короткого дня (видны цветочные почки в пазухах нижних листьев); б — в условиях длинного дня (видны мелкие листочки ростовых побегов, цветочных почек нет). Нижний ряд — опытные растения: в — в условиях длинного дня на среде Уайта с аденином (видны цветочные почки в пазухах нижних листьев); г — в условиях длинного дня на среде Уайта с кинетином (видны цветочные почки в пазухах нижних листьев). Увел. 10×. Фото 4 VI 1959 г.

Спустя 3 мес. после начала опыта у растений, находящихся на коротком дне, появились новые цветочные почки на верхушечных побегах; они интенсивно росли и развернулись в мелкие цветки; почки на нижних побегах в своем развитии отстали. У растений, находящихся в условиях длинного дня, новых цветочных почек на верхушках побегов не образовалось, а нижние цветочные почки в своем развитии остановились. В обоих случаях отчетливо сказалось влияние листьев, находящихся в условиях различной длины дня.

Сопоставление полученных данных приводит к выводу, что в развитии растений, возникающих из верхушечных почек в условиях пробирующей культуры, наблюдается два периода. В первый период растение образует лишь несколько листочков, не имеет еще корней и интенсивно растущего стебля и всецело находится под влиянием веществ, поступающих из питательной среды; в этот период влияние ассимилятов, поступающих из лис-

точков, мало заметно. Во второй период растение образует корни, интенсивно растущий побег и многочисленные листочки, и влияние веществ, поступающих из питательной среды, менее эффективно, тогда как влияние ассимилятов, идущих из листьев, становится преобладающим.

Представленные в настоящей статье данные позволяют считать, что для решения вопроса о природе веществ, вызывающих переход почек от вегетативного состояния к цветению, может быть успешно использована культура изолированных верхушек растений. Как показано в настоящей работе, в этих условиях под влиянием аденина и кинетина, внесенных в среду, растение периллы, находящиеся в условиях длинного дня, оказались способными к образованию цветочных почек.

Таким образом, можно предполагать, что обмен нуклеиновых кислот в целом и такие промежуточные продукты этого обмена, как азотистые основания и нуклеозиды, связаны с процессами, обуславливающими переход короткодневных видов к образованию цветочных органов.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
29 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Г. Бутенко, Тез. Всесоюзн. совещ. по нуклеиновому обмену растений, Уфа, 1958. ² Н. С. Туркова, Л. А. Жданова, Тез. докл. на секции физиол. раст. делегатского съезда Всесоюзн. бот. общ., 1957. ³ М. Х. Чайлахян, Бот. журн., 43, № 7 (1958). ⁴ М. Х. Чайлахян, Физиол. раст., 5, в. 6 (1958); Biol. Zbl., 77, Н. 6 (1958). ⁵ Ф. Р. Уайт, Культура растительных тканей, ИЛ, 1949. ⁶ P. W. Brian, Biol. Rev., 34, 37 (1959). ⁷ R. Heller, L'Année biol., 30, f. 8—12 (1955). ⁸ A. Lang, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash., 43 (1957). ⁹ F. B. Salisbury, J. Bonner, Plant Physiol., 33, suppl. (1958).

В. А. ИЛЬЯНОК

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЧАСТОТНОГО СПЕКТРА
ЭЛЕКТРОЭНЦЕФАЛОГРАММЫ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ДЕЙСТВИИ
МЕЛЬКАЮЩЕГО СВЕТА**

(Представлено академиком Л. С. Штерн 30 VI 1959)

Известно (^{1, 2}), что предельно высокая частота световых мельканий, усваиваемая корой головного мозга человека, не превышает 55—60 гц.

Задачей настоящей работы являлось выяснение верхнего предела усвоения ритмов световых мельканий и изучение изменений спектра электроэнцефалограммы (ЭЭГ) в широком диапазоне частот как при действии света с ритмом мельканий от 5 до 120 в секунду, так и при действии немелькающего света при разных уровнях освещенности.

Для точного анализа как медленных, так и быстрых потенциалов ЭЭГ был применен гармонический анализатор Уолтера, переделанный нами применительно к задачам настоящего исследования. К нему были изготовлены одиннадцать дополнительных фильтров, после чего анализатор выделял из ЭЭГ 24 отдельные частоты от 1,5 до 480 гц. Отклонение сигнала на ± 1 гц от частот фильтров, выделяющих потенциалы до 95 в 1 сек., давало $\frac{1}{8}$ амплитуды; более высокочастотные фильтры были настроены несколько шире.

Изготовленный нами датчик световых мельканий обеспечивал практически прямоугольную форму светового импульса и неизменность ее при любой интенсивности мельканий. Отношение длительности света к темноте при мельканиях было равно 1 : 1. Ритмический свет в виде круга диаметром 74 см падал на белый экран, расположенный на расстоянии 50 см от глаз испытуемого. Отраженный экраном свет измерялся на уровне глаз испытуемого сурьяно-цезиевым фотоэлементом с последующим усилением фототока.

Испытуемый находился в полулежачем положении в темной экранированной камере. Световой раздражитель применялся в течение 50 сек., после чего испытуемый несколько минут отдыхал. Во всех опытах регистрировалась ЭЭГ от одной из затылочных областей мозга при униполярном отведении.

Обработка протоколов опытов велась только по усредненным за 50 сек. данным анализатора, а сама ЭЭГ служила показателем отсутствия артефактов, искажающих частотный спектр.

Пользуясь показаниями анализатора и учитывая разное усиление фильтров и частотную характеристику энцефалографа, мы строили кривые, отражающие величины амплитуд разных частот ЭЭГ как в фоне, так и при действии светового раздражителя.

Было обследовано 62 человека в возрасте 18—30 лет. Из них было отобрано 12 испытуемых, у которых хорошо усваивается ритм 72 и выше в секунду. С отобранными лицами было проведено 120 опытов.

Фоновые спектры ЭЭГ, полученные в темноте, у разных испытуемых оказались различными. На рис. 1 приведены типичные, но наиболее отличающиеся друг от друга частотные спектры ЭЭГ.

В первом случае (рис. 1а) имеется сравнительно большая — около 10 мв — усредненная амплитуда α -частоты 11 *. Амплитуды соседних частот резко падают и в области 1,5 и 20 гц равны примерно 0,3—0,4 мв. При частоте свыше 20 гц амплитуды становятся еще меньше и очень плавно спадают к 480 гц, достигая здесь величины порядка 0,1 мв.

В противоположном случае (рис. 1б) α -частота 11 выражена очень слабо, зато остальные частоты имеют относительно большую величину — ясно видны пики в области дельта-, тета- и бета-ритмов, амплитуды которых

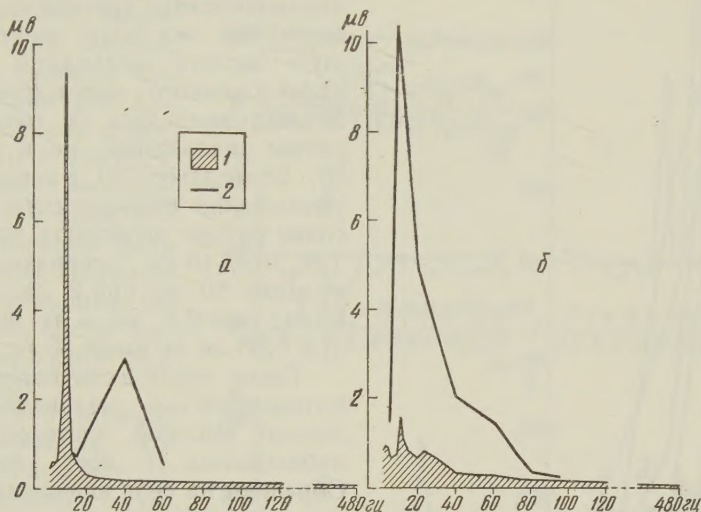


Рис. 1. Усредненные амплитуды разных частот ЭЭГ человека. 1 — в фоне до раздражителя, 2 — при раздражении мелькающим светом разной частоты (освещенность на зрачке, 50 лк). а — испытуемый А. И., август 1958 г.; б — испытуемая К. В., ноябрь — декабрь 1958 г.

достигают порядка 0,8—1 мв. Они круто падают до 0,3 мв к 40 гц и затем плавно снижаются, достигая к 480 гц величины порядка 0,1—0,15 мв.

У лиц с резко выраженным α -ритмом, как правило, величина вызванных потенциалов была относительно меньше, причем усваивались только сравнительно низкие ритмы — не выше 70 гц (рис. 1а). В приводимом примере наибольшая амплитуда усвоенного ритма — около 3 мв — наблюдалась в том случае, когда ритм мельканий был равен 40 гц. При всех остальных частотах мельканий амплитуды оказались значительно меньше. Ритм световых мельканий меньше 15 и больше 60 гц у таких испытуемых вообще не усваивался.

У лиц с плохо выраженным α -ритмом амплитуды усвоенных ритмов в большинстве случаев были относительно больше, а диапазон усваиваемых ритмов — значительно шире (рис. 1б). В этом случае лучше всего усваивался ритм мельканий 10 в секунду, причем амплитуда этой частоты достигала очень большой величины — порядка 10 мв. По обе стороны от максимума величина вызванных потенциалов падала, особенно резко к 5 гц. У таких испытуемых диапазон усваиваемых ритмов был шире — от 5 до 96 в секунду. Усвоение частот до 96 в секунду наблюдалось у 6 из 62 испытуемых. Если судить по кривым, соединяющим вершины амплитуд вызванных потенциалов на разных частотах, то можно предполагать, что для испытуемых такого типа верхняя граница усваиваемых ритмов при освещенности на

* Амплитуда одной, даже доминирующей, частоты α -ритма, выделенной из ЭЭГ остро настроенным фильтром анализатора, значительно меньше, чем суммарная амплитуда всех частот α -ритма.

зрачке 50 лк лежит где-то после 100 гц, а у некоторых из них — даже и после 120 гц. Для большинства лиц верхняя граница усваиваемых частот не превышала 72 гц, а у части испытуемых — даже 40—60 гц. Следует отметить, что у некоторых из них мы вообще не наблюдали усвоения каких-либо ритмов, даже низких.

В наших опытах был исследован второй весьма существенный вопрос — о влиянии интенсивности мельканий на величины усвоенных ритмов. Их

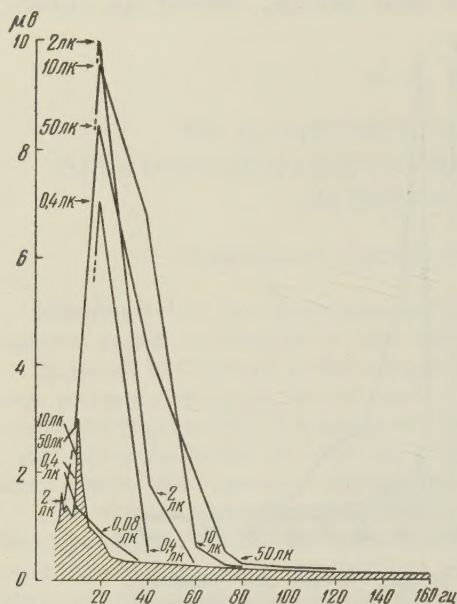


Рис. 2. Усредненный фоновый частотный спектр ЭЭГ и амплитуды усвоенных ритмов при разной освещенности и различной частоте мелькающего света. Обозначения те же, что на рис. 1. Испытуемый Д. Ю., ноябрь — декабрь 1958 г.

амплитуды и диапазон в большой степени зависели от яркости мелькающего света: чем она была выше, тем большую частоту мельканий усваивала кора головного мозга (рис. 2). При 50 лк усваивались не только низкие ритмы мельканий, но и такие, как 80, 96 и даже 120 в секунду*. При уменьшении освещенности более высокие ритмы перестают усваиваться. Так, при 10 лк усваиваются ритмы не выше 80 гц; при 2 лк — не выше 60 гц; при 0,4 лк — не выше 40 гц; при 0,08 лк не выше 35 гц.

Такое строгое соответствие между интенсивностью мельканий и предельно высокой частотой усвоения наблюдалось у всех испытуемых. Обращает на себя внимание тот факт, что относительная амплитуда усвоенных ритмов на высоких частотах прямо соответствует интенсивности раздражителя — она выше при большей освещенности.

Однако в области низких ритмов у большинства испытуемых максимальная амплитуда усвоенного ритма наблюдалась при относительно слабых освещенностях — порядка 2 лк.

При более высоких и более низких уровнях освещенности величина вызванных потенциалов была относительно меньше.

В заключение рассмотрим изменение всего частотного спектра ЭЭГ под влиянием как непрерывного, так и мелькающего света. При раздражении постоянным светом (рис. 3 а) происходит резкое падение амплитуд всех частот группы α -ритма (9—12 гц), даже в том случае, когда в ЭЭГ нет выраженного α -ритма. У некоторых испытуемых также значительно понижаются амплитуды частот 15—30 гц. Величина всех других потенциалов, как правило, также снижается, но менее значительно. Следует отметить, что изменение освещенности от 0,08 до 50 лк практически никак не сказывалось на величине депрессии α -ритма и снижении амплитуд всех других частот.

При воздействии мелькающим светом, когда из-за малой интенсивности мельканий или же из-за их большой частоты кора головного мозга не усваивала этот ритм, частотный спектр ЭЭГ изменялся примерно так же, как и при непрерывном свете (рис. 3б).

В случае усвоения ритмов световых мельканий также наблюдается (рис. 3 в) обычная депрессия α -ритма и некоторое снижение амплитуд многих других частот. Наряду с этим имеет место резкое повышение величины вызванных потенциалов. Происходит как бы «перелив» энергии из одних

* При более высоких уровнях освещенности на зрачке (250 лк) наблюдалось усвоение ритма световых мельканий значительно более высокой частоты — 160 в секунду.

участков спектра в другие. Это наиболее простое изменение частотного спектра ЭЭГ при усвоении ритма.

Известно, что даже при визуальном анализе ЭЭГ можно иногда наблюдать появление не только вызванных потенциалов, но и так называемых верхних гармоник и субгармоник.

В наших опытах верхние гармоники возникали как при низкой, так и при высокой частоте мельканий (рис. 3г). Давая мелькания с частотой 5 и 10 в секунду, мы получали гармоники, в 2, 3, 4, 5 и даже в 6 раз превышающие ритм раздражителя. Наиболее высокие гармоники (80 и 96) имели место при частоте мельканий 40 и 48 в секунду.

Однако в отличие от верхних гармоник, которые наблюдались у всех испытуемых, субгармоники были обнаружены лишь у 2 из них, и только при достаточно большой интенсивности мельканий (40—60 в секунду, рис. 3 д).

Таким образом, полученные данные показывают, что кора головного мозга способна усваивать довольно высокие частоты мелькающего света и, что особенно существенно, длительно работать в этом ритме (предварительные

опыты позволили установить, что усвоенный ритм наблюдался все время в течение 30—40 мин. непрерывного действия раздражителя).

Длительное действие высокой частоты мелькающего света (100 раз в секунду) имеет место при люминесцентном освещении, которое вызывает у многих лиц повышенную утомляемость. Можно предполагать, что в основе этого эффекта лежит понижение работоспособности корковых клеток, вынужденных длительно работать в более высоком, не свойственном им в обычных условиях ритме.

Институт высшей нервной деятельности
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 VI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Асперг, Psychol. Bull., 34, 411 (1937). ² А. Г. Копылов, Вопросы теории и практики электроэнцефалографии, Л., 1956, стр. 96.

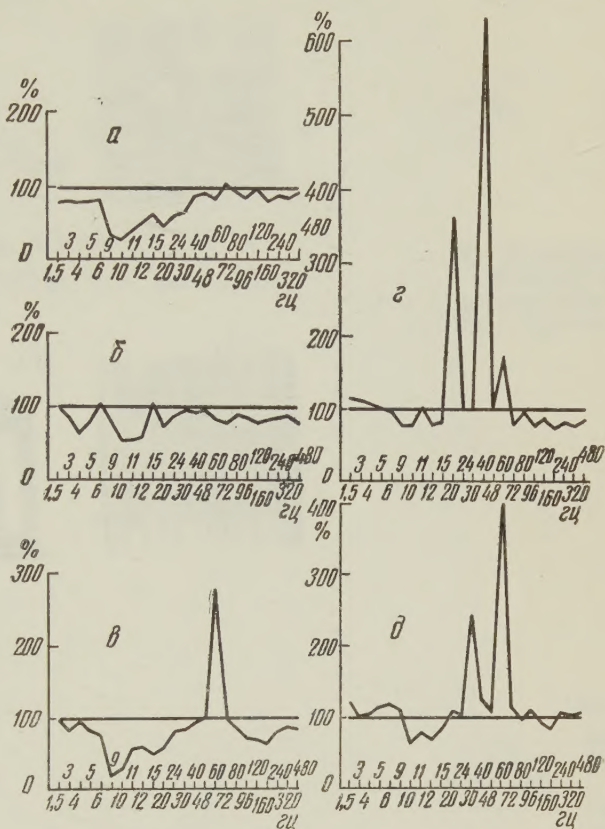


Рис. 3. Типичные изменения частотного спектра ЭЭГ, выраженные в процентах к фону (фон — горизонтальные линии). а — при действии мелькающего света; освещенность на зрачке 2 лк; испытуемый Х. В., 12 XII 1958 г.; б — д — при действии мелькающего света: б — частота мельканий 80 в секунду; освещенность на зрачке 0,08 лк; испытуемый Д. Ю., 17 XI 1958 г.; в — частота 60, освещенность 50 лк; испытуемый Ф. К., 23 VIII 1958 г.; г — частота 20; освещенность 2 лк; испытуемый М. В., 25 VII 1958 г.; д — частота 60; освещенность 50 лк; испытуемый М. В., 25 VIII 1958 г.

